

Étude de l'huile obtenue
dans la
préparation de l'extrait de noix vomique
Observations sur l'indice d'acétyle

THÈSE
pour l'obtention du Diplôme de
Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le 11 Juillet 1934

PAR

Yvonne BREUGNOT

Ex-interne des Asiles de la Seine
Pharmacien-Chimiste à la Pharmacie Centrale des Hôpitaux et des Hospices civils de Paris

JURY { MM. A. BÉHAL, *Président.*
A. GORIS, *Professeur.*
R. DELABY, *Chargé de cours.*

PARIS
IMPRIMERIE PAUL DUPONT
4, RUE DU BOULOI, 4

1934



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551410_0085

Étude de l'huile obtenue
dans la
préparation de l'extrait de noix vomique
Observations sur l'indice d'acétyle

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de

Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le 11 Juillet 1934

PAR

Yvonne BREUGNOT

Ex-interne des Asiles de la Seine

Pharmacien-Chimiste à la Pharmacie Centrale des Hôpitaux et des Hospices civils de Paris

JURY { MM. A. BÉHAL, *Président.*
A. GORIS, *Professeur.*
R. DELABY, *Chargé de cours.*

PARIS

IMPRIMERIE PAUL DUPONT

4, RUE DU BOULOI, 4

1934

PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. GUERIN, *Doyen*, O. *, § I.
P. LEBEAU, *Assesseur*, O. *, § I.
P. DESPORT, *Secrétaire*, *, § I.

PROFESSEURS

MM. GUERIN, O. *, § I.....	Botanique générale.
BEHAL, Membre de l'Institut, G. O. *, § I.....	Chimie organique.
PERROT, O. *, § I.....	Histoire naturelle des médicaments.
COUTIERE, O. *, § I.....	Zoologie.
LEBEAU, O. *, § I.....	Pharmacie chimique.
BOUGAULT, *, § I.....	Chimie analytique.
GORIS, *, § I.....	Pharmacie galénique.
TASSILLY, O. *, § I.....	Physique.
DAMIENS, *, § I.....	Chimie minérale.
HERISSEY, O. *, § I.....	Chimie biologique.
SOMMELET, *, § I.....	Hydrologie et Hygiène.
LUTZ, *, § I.....	Cryptogamie et Microbiologie.
FABRE, *, § I.....	Toxicologie.
LAUNOY, O. *, § I.....	Professeur sans chaire.

Doyen honoraire : M. RADAIS, O. *, § I.

Professeurs honoraires : MM. DELEPINE, O. *, § I. et GUERBET, *, § I.

CHARGÉS DE COURS

MM. Marc HONNORAT, *, § I.	Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LAUNOY, O. *, § I.....	Pharmacodynamie.
DELABY, *, § I.....	Minéralogie.
PICON, § I.....	Chimie minérale.
BACH, § I.....	Microbiologie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. DELABY, *, § A.	MM. BACH, § I.
PICON, § I.	BEDEL, § I.
MASCRE, § I.	REGNIER, § I.
FLEURY, § I.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. BEDEL, § I., <i>agrégé</i> , chargé des T. P. de 1 ^{re} année.	Chimie générale.
FLEURY, § I. et REGNIER, § I. : <i>agrégés</i> , chargés des travaux de	Chimie analytique.
SOUÈGES, § I.....	Micrographie.
LEROUX, § I.....	Physique.
DEVAL, *, § I.....	Microbiologie.
DELABY, *, § I., PICON, § I. et MASCRE, § I. : <i>agrégés</i> , chargés des travaux généraux de 4 ^e année.	

Bibliothécaire en Chef : M. BERNARD, § I.



A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

MEIS ET AMICIS

ÉTUDE DE L'HUILE OBTENUE DANS LA PRÉPARATION DE L'EXTRAIT DE NOIX VOMIQUE OBSERVATIONS SUR L'INDICE D'ACÉTYLE

Introduction.

L'huile retirée par épuisement de la poudre de semences de noix vomique au moyen de l'éther a fait l'objet d'études assez approfondies, aussi bien en ce qui concerne les acides gras qu'en ce qui a trait à l'insaponifiable.

Mais la matière grasse que l'on sépare au cours de la préparation de l'extrait officinal de noix vomique ne semble pas avoir été étudiée jusqu'ici. Outre que cette matière première est relativement abondante et qu'elle constitue un déchet de fabrication auquel nous ne connaissons aucun emploi, son étude pouvait présenter un certain intérêt.

La connaissance de la composition d'une matière grasse d'origine végétale peut donner d'utiles renseignements au physiologiste qui s'occupe de la genèse des lipides.

De plus, cette huile présentait un indice d'acétyle assez élevé que l'on pouvait rapporter soit à la présence d'acides gras à fonction alcool, soit à la présence de stérols. Dans un cas comme dans l'autre, des recherches nouvelles auraient pu être entreprises. Ainsi, la pyrolyse systématique des huiles à acides-alcools donnerait peut-être à l'industrie organique d'autres produits de rupture que l'œnanthol et l'acide undécylénique résultant de la scission de l'acide ricinoléique. On connaît d'autre part les rapports existant entre les vitamines et certains stérols après irradiation.

Ces principales raisons nous ont engagée à entreprendre ces recherches et à étudier aussi bien la partie saponifiable que la

partie insaponifiable de l'huile retirée au cours de la préparation de l'extrait de noix vomique.

Un autre travail d'un intérêt plus général est venu s'adjoindre au premier. D'après ce qui vient d'être rappelé, l'indice d'acétyle élevé de l'huile avait frappé notre attention. Les essais préliminaires que nous avons effectués nous ont convaincue que les méthodes rigoureuses employées jusqu'ici sont assez longues. Comme d'autre part, nous nous proposons d'examiner d'autres corps gras sous le rapport de l'indice d'acétyle, notre préoccupation fut alors de rechercher un procédé plus rapide que ceux connus et donnant des résultats cependant assez proches des valeurs exactes. En appliquant le procédé classique d'acétylation en présence de pyridine, nous avons obtenu des chiffres aussi bons que ceux fournis par les méthodes habituelles.

De ces considérations découle le plan de notre travail divisé en trois parties :

1^{re} partie. — LES DONNÉES ANTÉRIEURES SUR L'HUILE DE NOIX VOMIQUE.

Mémoire de HARVEY et WILKIE.

Mémoire de SCHROEDER.

Mémoire de HEIDUSCHKA et WALLENREUTER.

2^e partie. — MÉTHODES D'ANALYSE EMPLOYÉES AU COURS DE CES RECHERCHES. NOUVEAU PROCÉDÉ DE DÉTERMINATION DE L'INDICE D'ACÉTYLE.

Principe. Le réactif. Technique.

Essais sur l'huile de ricin.

Essais sur les esters d'acides-alcools.

3^e partie. — L'HUILE OBTENUE DANS LA PRÉPARATION DE L'EXTRAIT OFFICINAL DE NOIX VOMIQUE.

I. — Origine et préparation.

II. — Analyse immédiate.

A. Caractères organoleptiques et déterminations des indices.

B. Séparation des constituants acides ou saponifiables et des constituants insaponifiables dans les phases solide et liquide.

C. Essais de séparation et d'identification des acides gras dans les deux phases par distillation fractionnée de leurs esters éthyliques.

D. Séparation des acides saturés des acides non saturés.

1^o Isolement et identification des acides non saturés :

- a) distillation fractionnée des esters éthyliques.
- b) transformation en dérivés bromés.

2^o Isolement et identification des acides saturés :

- a) cristallisation dans l'alcool à 95°.
- b) précipitation fractionnée des sels de baryum.
- c) précipitation fractionnée des sels de magnésium.
- d) essai de séparation de l'acide stéarique.
- e) caractérisation de l'acide palmitique.
- f) recherche de l'acide arachidique.

E. Étude de l'Insaponifiable.

1^o Obtention et purification;

2^o Séparation des constituants de l'insaponifiable provenant de l'huile liquide;

3^o Séparation des constituants de l'insaponifiable provenant de l'huile concrète;

4^o Cristallisations fractionnées des produits de même point de fusion provenant des deux huiles liquide et concrète;

5^o Étude du corps fusible à 157-158°;

6^o Étude du corps fusible à 186°;

7^o Étude du produit fusible à 110°-112°.

Avant d'exposer le détail de ces recherches, je me permets d'exprimer à M. le Professeur A. BÉHAL, Membre de l'Institut, ma respectueuse reconnaissance pour le très grand honneur qu'il m'a fait en acceptant la présidence de mon jury de thèse.

M. le Professeur A. GORIS voudra bien agréer aussi ma vive et respectueuse reconnaissance : il s'est bien souvent intéressé à mon travail, m'a encouragée à le poursuivre avec persévérance et m'a donné une nouvelle preuve de bienveillance en acceptant de faire partie du jury.

Le sujet de cette thèse m'a été indiqué par M. le Professeur Agrégé R. DELABY, qui m'a patiemment dirigée au cours de ces recherches. Je suis heureuse de pouvoir lui exprimer ici ma vive gratitude et mon respectueux attachement.

Je n'oublie pas la complaisance de M^{lle} M. TH. FRANÇOIS, de MM. R. CHARONNAT et JANOT; leur aide amicale m'a été précieuse et je m'en voudrais de ne pas leur dire mes sentiments reconnaissants.

Au Conseil de la Faculté qui a bien voulu m'accorder une subvention sur le legs LE METTAIS j'exprime mes remerciements pour m'avoir permis ainsi de poursuivre ces recherches.

PREMIÈRE PARTIE

Les données antérieures sur l'huile de noix vomique.

La présence d'une huile dans les semences de noix vomique ne semble avoir été signalée qu'au XVII^e siècle (1). Depuis cette époque, quelques auteurs : RESE (27), DESPORTES (9), BRACONNOT (3), CAVENTOU et PELLETIER (5), BULLOCK (4), GREENISH et SMITH (14), PANCOAST et GRAHAM (24), mentionnèrent également son existence.

La première étude de cette huile doit être attribuée à MEYER (23); il indique comme principaux constituants : une série d'acides volatils, de l'acide oléique, de l'acide palmitique et un acide de nature indéterminée renfermant 76,87 % de carbone.

C'est FLUCKIGER (11) qui localisa cette huile dans les semences : elle existerait à l'état liquide sous forme de gouttelettes dans l'albumen.

En 1905 apparaissent deux études plus détaillées de cette huile, celle de SCHROEDER (29) et celle d'HARVEY et WILKIE (15). Ces auteurs, et particulièrement SCHROEDER, se sont spécialement attachés à l'identification des constituants saponifiables; ils signalèrent bien une teneur très élevée en matières insaponifiables, par rapport à la teneur habituelle des autres huiles végétales, mais ni l'un ni l'autre n'en entreprirent l'étude.

Quelques années plus tard, l'attention de A. HEIDUSCHKA et R. WALLENREUTER (17) fut attirée par cette forte proportion

de l'huile en insaponifiable; reprenant ce travail, ils se consacrèrent spécialement à l'étude de cette partie de l'huile et réussirent à en séparer différents constituants.

Il paraît utile de présenter ici une analyse de ces trois derniers mémoires.

MÉMOIRE DE HARVEY ET WILKIE (15). — Ces auteurs préparèrent trois échantillons d'huile par épuisement de la poudre de semences de noix vomique par percolation à l'éther (4 % de rendement en moyenne); ces huiles contenaient une grande variété d'acides libres et environ 12 % de substances insaponifiables.

HARVEY et WILKIE déterminèrent toute une série d'indices : les valeurs trouvées pour les principaux sont les suivantes :

	Echantillons		
	A	B	C
Indice de Hehner.....	79,3	73,8	—
Acides libres (en acide oléique).....	56,7	6,9	35,4
	112,6	13,7	70,3
Indice de saponification.....	170,6	168,9	—
Indice de Reichert-Wollny.....	1,33	0,70	—
Acides gras solubles (en mgrs HOK).....	5,31	2,4	—
Indice d'acétyle vrai.....	11,68	—	—
Indice d'iode des ac. gras liq.....	96,2	94,0	—
Poids moléculaire moyen des ac. gras liq.....	—	281,0	—
Poids moléculaire moyen des acides gras mélangés.....	—	281,2	—
Indice d'iode de l'insaponifiable.....	112,9	89,1	—
Indice d'acétyle de l'insaponifiable.....	—	105,9	—

Ils essayèrent de faire cristalliser dans l'alcool les acides gras solides; le point de fusion le plus élevé obtenu étant 69°5 leur fit présumer la présence d'acide stéarique.

Quant aux acides gras liquides, les déterminations de l'indice d'iode et du poids moléculaire les amenèrent à conclure à la présence d'acide oléique.

La teneur moyenne en glycérol, déduite de l'oxydation permanganique en milieu alcalin, était environ 9 %.

L'insaponifiable est simplement décrit comme une substance jaune, visqueuse, collante, rappelant la graisse de laine, possédant une odeur forte. Bien que cet insaponifiable présentât un indice d'iode plus élevé que celui des phytostérols et du cholestérol, il donnait cependant, après purification dans l'alcool, les réactions colorées de ceux-ci.

Sans succès ils tentèrent des cristallisations de cette substance dans l'alcool absolu ou hydraté, ainsi que dans d'autres solvants : chloroforme, éther, éther de pétrole, acétate d'amyle, et ils ne furent pas plus heureux dans leur tentative de cristallisation des acétates.

MÉMOIRE DE SCHROEDER (29). — L'échantillon d'huile étudié par SCHROEDER était également obtenu par épuisement des semences à l'éther. Le rendement était voisin de 4,2 %, donc sensiblement le même que celui obtenu par HARVEY et WILKIE.

Les valeurs trouvées pour les différents indices sont les suivantes :

Indice de saponification.....	159-160,29
Après élimination des alcaloïdes (3,18 %).....	166,2
Indice d'iode.....	64,2-64,2
Après élimination des alcaloïdes.....	69,4
Indice de Reichert-Wollny.....	1,76-1,71-1,67
Indice de Hehner.....	94,86
Indice d'acide.....	27,4-69,2
Indice d'acétyle.....	42,23

Cette huile contenait 16,93 % de matières insaponifiables et 8,67 % de glycérol.

D'après SCHROEDER, les petites différences des valeurs ci-dessus avec celles trouvées par HARVEY et WILKIE s'expliqueraient par la haute teneur de son huile en insaponifiable et en acides libres.

Par réactions microchimiques, il identifia sommairement de faibles quantités de deux acides volatils : l'acide butyrique et l'acide caprique. Le premier à l'état de butyrate d'argent (cristallisation ressemblant à des plantes grimpantes) ou de butyrate de mercure (en faisceaux de petites aiguilles); le second à l'état de sel de calcium (en paillettes).

Des acides insolubles dans l'eau (Indice de saturation, 194,59; Poids moléculaire moyen, 288; Indice d'iode, 74,3) l'auteur sépara les acides saturés et les acides non saturés par cristallisation des sels de plomb des acides gras saturés à basse température selon le procédé FARNSTEINER. Les acides gras non saturés présentaient un indice d'iode de 83,8, ce qui permettait de penser à la présence de l'acide oléique (théorie : 90). Celle-ci fut confirmée par l'analyse du sel de baryum (Ba % obtenu 19,29 — calculé 19,63) et par la transformation en acide élaïdique.

La séparation des acides saturés fut effectuée suivant la méthode de HEINTZ, c'est-à-dire par précipitation fractionnée au moyen d'une solution alcoolique d'acétate de magnésium. Cinq fractions furent isolées. Les acides libérés de leurs sels étaient respectivement fusibles à 67°5, 65°, 59°, 55° et 50°2. Les deux premiers furent réunis et par cristallisation dans l'alcool, le point de fusion s'éleva à 74°2. L'indice d'acide correspond par ailleurs à celui de l'acide arachidique. Par traitement analogue des trois autres fractions, SCHROEDER retira encore de l'acide arachidique, puis de l'acide palmitique (F. 62°, indice d'acide et analyse du sel de baryum satisfaisants).

MÉMOIRE DE HEIDUSCHKA ET WALLENREUTER (17). — En 1912, HEIDUSCHKA et WALLENREUTER étudièrent une huile de noix vomique dont les principales constantes étaient les suivantes :

Indice de saponification.....	124,4
Indice de Hehner (sans compter l'insaponifiable).....	81
Indice de saturation.....	18,5
Poids moléculaire des acides.....	330,4
Indice d'iode (HÜBL) : après 3 heures.....	64,5
Indice d'iode (HÜBL) : après 18 heures.....	67,6

Ils séparèrent 20 % d'insaponifiable sous forme d'un résidu brun d'odeur résineuse; l'indice d'iode (HÜBL) était 45,4 après 3 heures et 60,2 après 18 heures.

Ils essayèrent d'isoler les différents constituants de l'insaponifiable par acétylation au moyen de l'anhydride acétique à chaud; ils en séparèrent d'abord une matière jaunâtre, puis par refroidissement et concentration une substance cristallisée en feuillets incolores qui, après recristallisation dans l'alcool, fondait à 121°.

L'analyse a donné les résultats suivants :

C % : 82,47 et 82,66
H % : 12,01 et 11,91

correspondant sensiblement à la composition centésimale de $C^{40}H^{70}O^3$ (C % : 82,3 et H % : 12,11).

Le dérivé acétylé fut saponifié et, après cristallisation dans l'alcool méthylique, fut isolée une poudre blanche cristalline fusible à 99°. L'analyse élémentaire donnant des chiffres voisins

de ceux requis pour $C^{38}H^{68}O$, les auteurs conclurent à la présence d'un oxhydre alcoolique.

La substance jaunâtre déposée tout d'abord fut recristallisée dans l'alcool; elle fondait à 221° . Après saponification, le produit obtenu recristallisé fondait à 186° . Les analyses du dérivé acétylé permettaient d'envisager pour celui-ci la formule $C^{32}H^{54}O^2$, mais les analyses du produit de la saponification n'étant pas concordantes, les auteurs se réservaient d'effectuer de nouvelles purifications de ce composé avant de conclure définitivement.

En 1915, ces mêmes auteurs publièrent un mémoire complémentaire à leurs recherches antérieures. Ils rapportent qu'ils essayèrent d'abord d'isoler le stérol au moyen de la digitonine, mais les résultats n'étant pas heureux, ils tentèrent alors cet isolement par extraction à l'éther de pétrole (Eb. $30-50^{\circ}$) à la température de $1-2^{\circ}$ (technique de MATTHES et HEINTZ). Ils purent ainsi isoler le phytostérol F. 158° (recristallisé dans l'alcool).

D'après l'analyse, ce corps correspondait à la formule $C^{27}H^{46}O + OH^2$, formule qui est celle du sitostérol, mais ce dernier diffère du stérol isolé par son point de fusion 137° .

Ils font remarquer que FORTI isola de la semence de courge un stérol $C^{26}H^{44}O + OH^2$, dont la composition centésimale se rapprocherait de celle du stérol de l'huile de noix vomique et dont le point de fusion est très voisin : 160° .

De la partie de l'insaponifiable insoluble dans l'éther de pétrole froid, ils isolèrent après plusieurs cristallisations dans l'alcool méthylique le corps fusible à 186° : il se présente en faisceaux de longues aiguilles soyeuses qui, après un séjour à 100° , fondent à 188° .

L'analyse de ce corps et celle de ses esters acétique, propionique, benzoïque, salicylique, ainsi que la détermination de son poids moléculaire ont permis d'attribuer à cet alcool la formule $C^{35}H^{58}O$.

Enfin, en traitant directement l'insaponifiable par l'anhydride acétique, ils isolèrent un troisième alcool, ayant l'aspect d'une poudre blanche cristalline, de point de fusion peu précis (anhydre, il se ramollit vers 90° et ne fond totalement que vers 112°). Des résultats de l'analyse confirmée par celle du dérivé acétylé, ils déduisent la composition $C^{32}H^{54}O$.

En résumé, d'après les résultats des travaux de ces principaux auteurs, l'huile de semences de noix vomique aurait pour chacun d'eux la composition suivante :

1^o Pour HARVEY et WILKIE :

Matières insaponifiables.....	12 %
Glycérol.....	9 %
Glycérides et acides libres.....	79 %
Acides gras identifiés.....	{ acide oléique acide stéarique

2^o Pour SCHROEDER :

Matières insaponifiables.....	16,93 %
Glycérides solides.....	8,67 %
Oléine.....	74,47 %

Acides gras isolés : acides oléique, palmitique et arachidique.

Acides volatils caractérisés (?) : acides butyrique et caprique (traces).

Les acides libres totaux sont en proportion de 13,79 % (exprimé en acide oléique).

3^o Pour HEIDUSCHKA et WALLENREUTER :

Matières insaponifiables : 20 % constituées par :

1^o Un phytostérol :



2^o Un alcool saturé :



3^o Un alcool non saturé :



contenant une double liaison dans sa chaîne latérale, et qui aurait des points communs avec l'alcool sycocérylique de DE LA RUE et MULLER.

SECONDE PARTIE

Méthodes d'analyses employées au cours de ces recherches.

Nouveau procédé de détermination de l'indice d'acétyle.

En dehors des techniques de séparation plus ou moins délicates utilisées en vue de l'analyse immédiate des matières grasses, nous avons mis en œuvre également ce que certains auteurs ont désigné par *Chimie des indices*.

En particulier quatre indices nous ont souvent servi de guide au cours de notre travail : l'indice d'acide, l'indice de saponification, l'indice d'iode et l'indice d'acétyle.

La technique des deux premiers est trop connue pour être reproduite ici.

En ce qui concerne l'indice d'iode, après avoir pris connaissance des remarques faites par R. DELABY et R. CHARONNAT (7), nous avons toujours employé la méthode de WIJS au chlorure d'iode, comme l'a recommandé d'ailleurs la Commission de Bromatologie de la IX^e Conférence internationale de la Chimie. La technique est reproduite en détail dans le mémoire précité de R. DELABY et R. CHARONNAT.

Relativement à la détermination de l'indice d'acétyle, nous avons réussi à mettre au point un procédé plus rapide que ceux préconisés jusqu'ici (6). Deux années se sont écoulées depuis que nous avons réalisé cette méthode; de nombreux laboratoires l'ont utilisée, puis l'ont définitivement adoptée. Nous indiquons donc ci-après les considérations qui nous ont conduit à la réalisation de ce procédé, puis sa technique détaillée et

enfin un choix d'expériences illustrant l'exactitude de cette nouvelle méthode.

DÉTERMINATION RAPIDE DE L'INDICE D'ACÉTYLE DES CORPS GRAS

Deux méthodes sont principalement utilisées pour doser les oxhydriles libres contenus dans les matières grasses : celle de LEWKOWITSCH, publiée dans son ouvrage classique (19) et celle indiquée plus récemment par E. ANDRÉ (2). Dans la première, l'isolement de la graisse acétylée, séchée, et bien neutre, demande beaucoup de soin et de temps; la durée des opérations est considérablement réduite dans la seconde méthode, où l'on évite l'isolement du dérivé acétylé en entraînant l'excès d'agent d'acétylation par le xylol.

Nous avons cherché, d'une part, à effectuer l'acétylation aussi rapidement que possible, et, d'autre part, à éviter même l'entraînement par le xylol. Nous pensions n'obtenir ainsi que des résultats approchés à quelques centièmes près, résultats suffisants pour le but que nous nous proposons : fixer simplement l'ordre de grandeur d'un indice d'acétyle d'une graisse; mais de nombreuses déterminations ont montré que les différences avec les nombres obtenus par les deux méthodes rappelées ci-dessus étaient le plus souvent inférieures au centième.

Pour l'acétylation rapide, il suffit de s'adresser aux procédés classiques d'acétylation de la technique organique, où l'estérification par un chlorure d'acide (ou un anhydride) s'effectue en présence de pyridine [EINHORN et HOLLANDT (10)] ou de soude caustique [SCHOTTEN et BAUMANN (28)]. L'idée de les appliquer au dosage des oxhydriles n'est d'ailleurs pas nouvelle : VERLEY à deux reprises (31) indique des techniques de dosage des alcools et des phénols basées sur ce principe. L'auteur note les insuccès de détermination quantitative de ces composés oxhydrilés, notamment dans les cas d'espèces très volatiles dont les vapeurs se répandent dans le récipient sans subir l'acétylation : cet inconvénient n'est pas à redouter avec les acides-alcools estérifiés par le glycérol. Par contre, on aurait pu craindre quelque réaction secondaire (déshydratation par exemple) avec les acides-alcools; FREUNDLER (12) a attiré l'attention en effet

sur certaines restrictions que comporte la méthode d'acétylation en présence de pyridine : c'est ainsi que la combinaison moléculaire de chlorure de benzoyle et de cette base est susceptible de benzoyler et de déshydrater. Mais nos résultats montrent qu'il ne se produit rien d'analogue dans le cas particulier des huiles type ricin.

Principe.

La matière grasse est acétylée à 100°, en 1 heure au maximum, par l'anhydride acétique en excès en présence de pyridine. Après action de l'eau sur le produit de l'opération, un titrage acidimétrique indique la quantité d'acide acétique non transformé en dérivé acétylé.

Un essai semblable effectué sur le réactif acétylant seul permet de déterminer la quantité d'acide acétique libérable.

La différence donne la quantité de cet acide employée à l'estérification des oxhydriles.

Le réactif.

Nos premiers essais sur les huiles ont été faits sans rien changer à la composition du réactif utilisé par VERLEY en 1928, soit :

Anhydride acétique contenant 5 % de chlorure d'acétyle.	1 partie.
Pyridine pure anhydre.	2 parties.

D'après l'auteur, le chlorure d'acétyle intervient comme catalyseur : il estérifie l'alcool, puis l'acide chlorhydrique libéré réagit sur l'anhydride en régénérant le chlorure d'acide, suivant :



Nous utilisons les produits commerciaux dénommés purs : le chlorure d'acétyle et l'anhydride acétique sont de nouveau rectifiés au laboratoire au moyen d'une colonne VIGREUX, en recueillant la fraction 51° à 52° pour le premier et la fraction 135° à 140° pour le second (espèce pure Eb. 136°4). En outre la pyridine (Eb. 115° à 116°) est séchée soit sur potasse caustique, soit, comme l'indique FREUNDLER (12), sur anhydride phosphorique.

Ce réactif fraîchement préparé est incolore ou à peine teinté en rose ; mais au bout de quelques heures, et conservé en flacon

jaune bouché émeri, il se colore en rouge, puis en violet, et fonce de plus en plus avec le temps. Au bout de quelques jours, il est pratiquement inutilisable, la teinte brune gênant fortement le virage du dosage acidimétrique final en présence de phtaléine du phénol. Cette coloration semble inévitable malgré tout le soin apporté à la purification des produits employés. Au reste, FREUNDLER (12) a observé cette transformation dans le mélange de pyridine et de chlorure de benzoyle : il attribue cette coloration à une matière étrangère, mais n'a jamais pu isoler, par distillation fractionnée de 1 kilogramme de base, une fraction qui ne donnât pas de coloration violette.

Nous avons évité cette altération du réactif en préparant à l'avance le mélange d'anhydride et de chlorure, mélange de conservation parfaite; il suffit d'y ajouter la pyridine au moment de l'usage.

D'autres raisons nous ont amenée à modifier la formule de ce réactif. Dans nos premières expériences, la durée de l'acétylation était de 3 à 4 heures; or, le titre acidimétrique de l'essai témoin, maintenu au bain-marie bouillant pendant ce temps, variait de 1/60 environ par rapport au titre de l'essai non chauffé : il était donc nécessaire de procéder chaque fois à un essai témoin, chauffé dans les mêmes conditions que l'essai d'acétylation, ce qui augmentait la durée des manipulations. De plus, essai témoin et essai d'acétylation portés plus de 2 heures au bain-marie se coloraient en brun et la coloration s'accroissait encore au delà : le virage était alors plus difficile à saisir.

Nous montrerons plus loin que, dans la détermination de l'indice d'acétyle des corps gras, le chlorure d'acétyle ajouté au réactif n'est pas nécessaire. Aussi, nous avons utilisé par la suite le simple mélange :

Anhydride acétique (Eb. 135-140°).....	1 partie.
Pyridine (Eb. 115-116°) séchée sur P ² O ⁵	2 parties.

Ce réactif acétylant reste longtemps incolore; son titre ne varie pas; aucune coloration gênante ne se produit lorsqu'on le maintient à 100°, même plus de 2 heures.

VERLEY, en collaboration avec BÖLSING (31), utilisait autrefois, pour l'acétylation des alcools et des phénols, le mélange de 120 grammes d'anhydride acétique et de 880 grammes de pyridine.

Technique.

Toute la verrerie employée dans cette détermination doit être parfaitement sèche.

Peser 1 à 3 grammes de matière grasse dans un tube de verre (3 à 4 cm. de long et 12 mm. de diamètre). Introduire celui-ci dans un récipient à fond plat (ballon, fiole conique, etc.), de 125 à 150 cc. Faire couler dans le récipient 10 cc. de réactif acétylant, au moyen d'une pipette jaugée, par écoulement libre vertical et sans toucher les bords du récipient. Fermer le récipient par un bouchon de caoutchouc traversé par un tube de verre (environ 1 mètre de long et 6 à 9 mm. de diamètre) servant de réfrigérant *.

Dans un récipient identique, faire couler avec les mêmes précautions 10 cc. de réactif acétylant. Boucher de la même manière. Ceci constitue le témoin.

Essai et témoin sont plongés dans l'eau bouillante maintenue telle pendant 1 demi-heure à 2 heures au maximum **; dans la pratique, pour les huiles type ricin, une durée de chauffage de 1 demi-heure est suffisante (voir les résultats plus loin).

Laisser refroidir; laver soigneusement à l'eau distillée l'intérieur des tubes, la surface extérieure des bouchons, les cols des ballons en recueillant évidemment les eaux de lavage dans les récipients correspondants. Bien agiter le mélange : une légère élévation de température se manifeste par suite de l'hydratation de l'anhydride. Plonger alors les récipients dans l'eau froide, et quand le témoin et l'essai ont atteint la même température, titrer par la soude environ demi-normale en présence de phtaléine du phénol comme indicateur.

Le témoin ayant exigé N centimètres cubes de soude de titre t , et l'essai (p grammes de corps gras) étant neutralisé par n centimètres cubes de la même solution alcaline, l'indice exprimé en milligrammes d'acide acétique par gramme de corps gras est :

$$\frac{60 (N - n) t}{p}.$$

* Pour les déterminations en séries, on utilise avec avantage des vases bouchés à l'émeri; sur les bouchons sont soudés les tubes réfrigérants.

** Le niveau de l'eau doit toujours rester de 2 à 3 cm. au-dessus du niveau du liquide à l'intérieur du récipient.

Si l'huile présente un indice de saturation exprimé par a centimètres cubes de soude de titre t pour 1 gramme de corps gras, l'indice devient :

$$60 t \left[\frac{N - n}{p} + a \right].$$

Remarques sur cette technique.

Pour obtenir des résultats concordants, l'attention est attirée sur la nécessité de faire les deux prélèvements de réactif acétylant de façon rigoureusement identique. C'est la principale cause d'erreur, déjà signalée par VERLEY : une erreur de 0 cc. 05 (1 goutte environ) dans le prélèvement a entraîné une différence de 3,27 % lors d'un titrage de menthol effectué avec de la soude normale. Aussi, avons-nous indiqué ci-dessus de se servir de pipettes à tige fine bien calibrée et à écoulement libre vertical. La même pipette servira aux deux prélèvements effectués l'un suivant immédiatement l'autre.

Dans des déterminations de ce genre, le témoin doit être soumis exactement aux mêmes traitements que l'essai. Il sera donc bon de chauffer celui-là dans les mêmes conditions que celui-ci. De nombreuses expériences nous ont cependant montré qu'avec le réactif sans chlorure d'acétyle, tel que nous l'adoptons finalement pour les graisses, le titre du témoin après 2 heures de bain-marie ne varie pas sensiblement par rapport à celui déterminé avant chauffage.

La précaution la plus importante à observer, sous peine d'erreur appréciable, est d'effectuer les titrages acidimétriques de l'essai et du témoin sur les solutions convenablement refroidies, amenées à la même température.

Expériences.

Parmi nos nombreux essais, nous indiquons ci-dessous ceux effectués sur deux échantillons différents d'huile de ricin officinale soit pure, soit mélangée d'huile d'olives ou d'huile de *Jatropha* en proportions connues. Nous avons tenu également à vérifier l'exactitude de la méthode sur deux esters d'acides-alcools à poids moléculaire peu élevé : le lactate et le tartrate d'éthyle.

1^o ESSAIS SUR L'HUILE DE RICIN.

a) *Au moyen du réactif acétylant renfermant du chlorure d'acétyle.* — L'indice de l'huile de ricin déterminé par la méthode d'ANDRÉ était de 177,3. Dans la première colonne sont indiquées les durées de l'acétylation en présence de pyridine; dans les deux suivantes, les indices d'acétyle correspondants trouvés, soit en ayant porté le témoin au bain-marie bouillant pendant le même temps que l'essai (colonne A), soit au contraire en titrant le témoin non soumis à l'action de la chaleur (colonne B) :

Durée d'acétylation	Indices d'acétyle	
	A	B
4 heures.....	179,8 182,4	187,4 189,5
2 heures.....	179,2 181,4	185,8 188,7
1 heure.....	178,3	178,3

Ces essais montrent de suite qu'une heure d'acétylation suffit pour obtenir l'indice exact. En prolongeant au delà la durée de l'estérification, le réactif s'altère et les nombres s'écartent d'autant plus du résultat correct que cette durée augmente. Dans ces conditions, le témoin doit être soumis parallèlement au chauffage comme l'essai, sous peine de s'écarter davantage encore de l'indice réel.

Une autre huile de ricin, dont l'indice d'acétyle déterminé par la méthode d'ANDRÉ a donné 171,3 et par celle de LEWKOWITSCH 170,7 (exprimé en acide acétique), nous a fourni dans trois essais au moyen du réactif acétylant avec chlorure d'acétyle les nombres suivants : 168,7, 170,4 et 170,6, soit en moyenne 169,9.

Au moyen du même réactif, nous avons déterminé les indices de mélanges d'huile de ricin avec de l'huile d'olives ou de l'huile de *Jatropha*.

Mélange avec	Indice d'acétyle (André)	Indice selon la méthode proposée	
		Durée d'acétylation	A
Huile d'olives.....	88,6	30 minutes.	89,1; 89,5
Huile de <i>Jatropha</i>	40	2 heures.	39,2; 40,2; 40,6

b) *Au moyen du réactif acétylant sans chlorure d'acétyle.* — Pour le premier échantillon d'huile de ricin (indice ANDRÉ : 177,3), nous avons trouvé :

Durée d'acétylation	Indices d'acétyle	
	A	B
4 heures.....	198,4 198,8	204,7 208
3 heures.....	179,8 182,4	187,4 189,5
2 heures.....	— —	180 182,4
1 heure.....	182,3	182,9
30 minutes.....	180,3	180,3

Les mêmes conclusions peuvent être formulées que pour les essais pratiqués au moyen du réactif contenant du chlorure d'acétyle; une acétylation de 30 minutes suffit même pour obtenir l'indice réel (différence 1,6 % en plus du nombre obtenu par la méthode d'ANDRÉ) et nous avons dit plus haut les avantages du réactif constitué simplement par le mélange d'anhydride acétique et de pyridine.

2°. — ESSAIS SUR LES ESTERS D'ACIDES ALCOOLS.

a) *Lactate d'éthyle* (indice d'acétyle théorique : 508,4). — Le produit commercial a été rectifié (Eb. 153-154°) : il était parfaitement neutre.

Durée d'acétylation	Poids de substance	Indices d'acétyle	
		A	B
4 heures.....	2,3723 4,0935	388,3 400	428,2 436,6
1 h. 15.....	1,4604 1,4745	470 —	— 471,8
1 h. 45.....	1,9063 1,5118	513,5 —	— 510,5

L'indice théorique avec une faible erreur de 0,7 % n'a été obtenu qu'après un chauffage de 1 h. 3/4 pour des prises d'essai comprises entre 1 gr. 50 et 2 grammes. La vitesse d'acétylation est donc inférieure à celle des huiles type ricin : on remarquera que dans le lactate d'éthyle les deux fonctions sont contiguës, alors qu'elles sont séparées par dix atomes de carbone dans l'acide ricinoléique.

b) *Tartrate d'éthyle*. — L'indice d'acétyle théorique de cet ester est 582,5. L'échantillon dont nous nous sommes servis présentait un faible indice de saturation. Nous en avons tenu compte dans le calcul de l'indice d'acétyle exprimé dans ce cas par :

$$\frac{60 (N - n) t}{p} + \frac{120 a}{150} .$$

N, n, p et t ont été définis précédemment; a représente la quantité en grammes d'acide tartrique libre contenu dans 1 gramme de substance.

Après 1 heure d'acétylation, l'indice obtenu est 596,4, soit une erreur par excès de 2,3 %.

* * *

Cette méthode de détermination de l'indice d'acétyle au moyen de l'anhydride acétique (avec ou sans chlorure d'acétyle) en présence de pyridine, donne donc des résultats suffisamment approchés de ceux fournis par les techniques de LEWKOWITSCH ou d'ANDRÉ, résultats considérés comme exacts. Pour des raisons de commodité dans la conservation du réactif, nous utilisons de préférence celui composé uniquement d'anhydride acétique et de pyridine. Outre les avantages de simplicité et d'exactitude suffisante, cette méthode présente encore celui de la rapidité : 1 heure d'acétylation au grand maximum suffit dans le cas des huiles type ricin et un manipulateur exercé peut faire 25 à 30 déterminations par jour. Enfin, le réactif est lui-même peu coûteux, si l'on récupère la pyridine pure qui entre dans la composition; les résidus d'opération peuvent être distillés en présence d'un excès de soude caustique : de 92 à 93° il passe l'hydrate C^5H^5N , 3 OH^2 ; à 100° l'eau; et finalement à 115 à 116 la pyridine, que l'on sèche sur potasse caustique ou sur anhydride phosphorique pour s'en servir à nouveau.

* * *

Pendant la mise au point de cette technique, nous avons eu connaissance d'un travail récent sur le même sujet publié par S. MARKS et R. S. MORRELL (22). Au cours de recherches sur

des produits d'oxydation du β -élocéostéaride extrait de l'huile de Tung, produits très sensibles à l'action des alcalis et peut-être altérables sous l'action de la chaleur, les auteurs se préoccupèrent de doser les oxhydriles de ces dérivés, en évitant toute élévation de température; et ils effectuèrent également l'acétylation en présence de pyridine, ainsi que V. L. PETERSON et E. S. WEST (26) l'avaient appliquée à divers glucides.

MARKS et MORRELL utilisent un réactif composé de 1 partie d'anhydride acétique et de 3 parties de pyridine, contre respectivement 1 partie et 2 parties dans celui que nous avons employé (PETERSON et WEST indiquent ces dernières proportions, mais en volumes). Les résultats obtenus de part et d'autre sur l'huile de ricin sont satisfaisants. Cependant, les auteurs britanniques comparent leurs nombres à une valeur moyenne de l'indice d'acétyle, et leurs résultats s'accordent ainsi à 2 % près avec cet indice moyen pour des déterminations effectuées, à la température ordinaire ou à 37° après 24 heures de contact et à 4 % près pour celles effectuées après 15 minutes de chauffage à 100°. Mais l'indice d'acétyle de l'huile de ricin varie entre des limites assez éloignées (150 à 181 pour les huiles pharmaceutiques), et les deux échantillons dont nous nous sommes servis présentaient entre eux une différence de près de 4% : pour cette raison, nous avons préféré comparer nos résultats aux nombres trouvés par les méthodes d'ANDRÉ ou de LEWKOWITSCH appliquées respectivement à ces échantillons.

TROISIÈME PARTIE

L'Huile obtenue dans la préparation de l'extrait officinal de noix vomique.

I. — ORIGINE ET PRÉPARATION

Toutes les recherches exposées dans la première partie de notre thèse se rapportent à l'huile extraite directement de la noix vomique par épuisement à l'éther. On pourrait la désigner sous le nom d'*huile totale* ou plus simplement d'*huile de noix vomique*.

L'huile qui fait l'objet de nos investigations est d'origine toute différente. Elle résulte du dégraissage à l'éther de l'extrait liquide obtenu au cours de la préparation de l'extrait officinal de noix vomique.

Rappelons brièvement les différentes opérations de cette préparation jusqu'au dégraissage inclus :

On humecte uniformément 1.000 grammes de poudre demi-fine de noix vomique (tamis n° 22) avec 800 grammes d'alcool à 70°. Après 24 heures de contact en vase clos, la poudre humectée est introduite dans un percolateur. Conformément aux règles de la lixiviation, on ajoute de l'alcool, laisse macérer pendant 24 heures et lixivie avec le reste de l'alcool prescrit (quantité totale à employer : 6.000 grammes).

La teinture obtenue est distillée au bain-marie. Le résidu est évaporé dans une capsule tarée jusqu'à réduction à 150 grammes environ, puis versé dans un flacon de 500 cc.; la capsule est lavée avec 50 cc. d'eau bouillante et le produit de ce lavage est également introduit dans le flacon.

Après refroidissement, on ajoute 50 cc. d'éther dans le flacon

et agite par renversements successifs de façon à éviter la formation d'une émulsion. Repos et décantation. Répétition de deux autres épuisements analogues à l'éther.

L'éther étant éliminé par distillation, on épuise le résidu huileux pouvant retenir des alcaloïdes par de l'eau bouillante (15 cc.) et de l'acide acétique dilué ajouté goutte à goutte jusqu'à réaction acide persistante. La solution acétique est filtrée, puis ajoutée au résidu mis de côté précédemment après dégraissage, et l'on continue la préparation de l'extrait.

On sait que l'extrait ainsi dégraissé se dessèche plus vite à l'étuve qu'un extrait non dégraissé, qu'il reste homogène, que le dosage ultérieur des alcaloïdes est plus commode et qu'on est assuré d'une meilleure conservation.

L'huile ainsi obtenue est d'un vert foncé fluorescent et renferme des traces d'éther.

La description de cette préparation montre que l'huile qui nous a servi de matière première est toute différente de l'huile totale, puisqu'on ne retire *que la partie des graisses passée dans l'alcool à 70°*; ceci justifie notre titre : *huile obtenue dans la préparation de l'extrait officinal de noix vomique*. Par abréviation, on la désignera dans la suite par *huile d'extrait de noix vomique*.

Par l'intermédiaire de M. le Professeur A. GORIS, nous devons à l'obligeance de la firme DAUSSE une certaine quantité de cette huile et nous la prions d'agréer nos sincères remerciements.

MM. JANOT et R. MOUTON (18) se sont servis d'une partie aliquote de la même matière première pour rechercher si le traitement de « récupération » des alcaloïdes de l'huile au moyen de l'acide acétique était bien nécessaire. Ils ont d'ailleurs proposé la suppression de cette manipulation.

A cette occasion, ils ont indiqué le rendement de la préparation industrielle de l'extrait ayant fourni l'huile que nous avons étudiée : 680 kilogrammes de semences ont donné 49 kg. 330 d'extrait et 5 kg. 930 d'huile; cette huile séchée à 37° à poids constant (élimination du reste de l'éther) accusait une perte moyenne de 6 gr. 15 %.

II. — ANALYSE IMMÉDIATE

A) Caractères organoleptiques et déterminations des indices.

L'huile d'extrait de noix vomique se présente sous l'aspect d'un liquide épais, vert foncé, limpide, fortement fluorescent, de saveur très amère et d'odeur caractéristique.

Au cours de la conservation à la température du laboratoire, il se sépare de cette huile une phase solide sous forme d'une masse vert brunâtre, dense, fusible partiellement vers 28 à 30°.

Nous avons séparé cette phase solide (48 grammes pour 100 grammes environ) de la phase liquide (52 grammes pour 100 grammes environ) par décantation et essorage à la température ordinaire. La phase solide se fluidifie en partie au bain-marie bouillant. La partie ainsi liquéfiée est séparée par décantation d'une substance résineuse qui n'a pas été étudiée. Cette partie liquéfiée au bain-marie se resolidifie à la température ordinaire et nous la désignerons par la suite sous le nom d'huile concrète.

La phase liquide extraite à la température ordinaire sera encore désignée sous le nom d'huile liquide.

Les indices des huiles liquide et concrète ont été déterminés en employant les méthodes indiquées précédemment; les valeurs trouvées, moyennes de nombreux dosages, figurent dans le tableau ci-dessous :

	Ind. acidité en ac. oléique	Ind. saponif. en mgrs HOK	Ind. Iode en I ²	Ind. acétyle en CH ³ -CO ² H
Huile liquide.....	57,4 %	192,6	68,15 %	38,5 %
Huile concrète.....	56 %	196,6	59,00 %	42,8 %

On remarquera une différence très sensible pour l'indice d'iode, les autres déterminations donnant des chiffres voisins pour les deux produits. L'acidité est très élevée : l'hydrolyse des glycérides est très avancée.

B) Séparation des constituants acides ou saponifiables et des constituants insaponifiables dans les phases solide et liquide.

Un poids connu de chacune des huiles est saponifié par chauffage à reflux pendant 3 heures en présence d'un excès de lessive de soude et d'alcool à 95°.

La saponification terminée, la masse liquide est versée dans de l'eau distillée et après refroidissement la solution savonneuse est épuisée à l'éther, à plusieurs reprises.

Les solutions éthérées réunies sont ensuite lavées plusieurs fois à l'eau distillée et ces eaux de lavage sont ajoutées à la solution des savons, d'où on libère les acides gras par addition d'acide chlorhydrique dilué en présence d'éther.

Les solutions éthérées d'acides gras, lavées minutieusement à l'eau distillée, jusqu'à neutralité des eaux de lavage, sont séchées sur du sulfate de sodium anhydre; puis le solvant est éliminé par distillation.

Nous avons déterminé les principaux caractères des acides gras totaux solubles et insolubles isolés de ces huiles :

Acides gras	Ind. acidité (en ac. oléique)	PM	Ind. Iode	Ind. acétyl.
Huile liquide.....	94,8 %	297	{ 66,7 % 68,1 % }	{ 2 %
Huile concrète.....	97 %	290	{ 63,4 % 62,5 % }	{ 1,2 %

C) Essais de séparation et d'identification des acides gras dans les deux huiles par distillation fractionnée de leurs esters éthyliques.

Dans les travaux antérieurs effectués sur l'huile totale, nous n'avons relevé aucune tentative de séparation des acides gras au moyen de leurs esters.

PREMIER ESSAI.

L'estérification fut conduite de la façon suivante :

Dans un ballon de 500 cc. on introduit les acides gras totaux (50 grammes) et on ajoute de l'alcool absolu chlorhydrique (81 gr. 8). Cet alcool chlorhydrique est obtenu en faisant passer

un courant de gaz chlorhydrique dans de l'alcool absolu jusqu'à ce qu'il en contienne le centième de son poids. On adapte au ballon un réfrigérant à reflux et on porte le mélange à l'ébullition pendant 4 heures.

Le produit de l'estérification est alors versé dans une ampoule à décantation contenant de l'eau distillée. Après refroidissement on neutralise par addition de carbonate acide de sodium jusqu'à cessation d'effervescence, puis on épuise à plusieurs reprises à l'éther. Les solutions éthérées d'esters sont lavées à l'eau, séchées sur du sulfate de sodium anhydre, puis distillées à la pression atmosphérique pour éliminer le solvant.

Pour 50 grammes d'acides gras totaux extraits de l'huile liquide, nous avons obtenu 53 grammes d'esters; 50 grammes d'acides gras provenant de l'huile concrète donnent sensiblement la même quantité d'esters (52 grammes).

Les esters éthyliques respectifs de chacune des huiles ont été soumis à la distillation fractionnée sous pression réduite. La séparation est très commode lorsqu'on se sert du dispositif indiqué par R. DELABY et R. CHARONNAT (8).

Esters éthyliques des acides gras de l'huile liquide. — Le premier fractionnement donne les résultats suivants :

	Temp ^{re}	Pression	Poids brut obtenu	Indice saponif.	PM moyen des esters	PM moyen des acides	Ind. d'Iode des esters.
1 ^{re} fraction.	170-210°	18 $\frac{m}{m}$.	2 gr. 55	216,4	258,7	230,7	65,8
2 ^e fraction.	210-215°	18 $\frac{m}{m}$.	26 gr. 55	190,8	293,4	265,4	69,9
3 ^e fraction.	215°	18 $\frac{m}{m}$.	7 gr. 20	186,3	300,5	272,5	72

Résidu : > 215°, 16 gr. 70.

Le poids moléculaire moyen de la première fraction correspond à celui du myristate d'éthyle (P. M. théorique = 256), mais l'indice d'iode indique qu'elle renferme une proportion élevée d'ester d'un acide non saturé. La faible quantité isolée ne permet pas de poursuivre le fractionnement.

Les seconde et troisième fractions sont des mélanges d'oléate, de palmitate et de stéarate d'éthyle, mais où domine surtout l'oléate (indice d'iode théorique de celui-ci : 81,9).

Un nouveau fractionnement des esters distillant entre 210 et 215° sous 18 mm. (quantité distillée : 21 grammes) est effectué :

Temp ^{te}	Pression	Poids brut obtenu	Indice acidité (en mgrs HOK)	Indice de saponif.	P. M. moyen des esters	P.M. moyen des acides	Indice d'iode des esters
198-210°...	15 mm. 5	7 gr.	7,9	187,6	311,6	283,6	57,2
210-212°...	16 mm.	7 gr. 50	7,5	186	313,7	285,7	72,6
212,5-217°.	15 mm.	4 gr.65	9	182,1	323,5	295,5	81

Résidu brun : 1 gr. 85.

La première fraction serait un mélange d'oléate et de stéarate d'éthyle.

La seconde serait également un mélange d'oléate et de stéarate, mais plus riche en oléate, vu l'indice d'iode.

La troisième fraction semble constituée presque en totalité par de l'oléate d'éthyle, bien que le poids moléculaire soit un peu élevé.

Parallèlement on a rectifié la troisième fraction du premier fractionnement ($Eb_{1,8} = 215^\circ$) à laquelle on a réuni le résidu de distillation de la fraction de cœur 210-215°/18^{mm} soit au total 7 grammes :

Température	Pression	Poids brut obtenu	Indice acidité	Indice saponif.	P. M. des esters	P. M. des acides	Indice d'iode des esters
190-200°...	13 mm.	0 gr. 70	—	—	—	—	—
200-202°...	13 mm.	3 gr.	13,5	185,4	325,7	297,7	83,1
202-203°...	13 mm.	0 gr. 50	—	—	—	—	—

Résidu : 2 gr. 80.

La fraction la plus abondante $Eb_{1,3} = 200-202^\circ$ paraît être constituée par de l'oléate d'éthyle renfermant de petites quantités de linoléate; cependant le poids moléculaire est un peu élevé.

Esters éthyliques des acides gras de l'huile concrète. — Le fractionnement a été conduit de la même manière que pour la séparation des esters préparés à partir de l'huile liquide; l'opé-

ration a porté sur 50 grammes d'esters et la première rectification donne :

	Température	Pression	Poids brut obtenu
1 ^{re} fraction.....	205-213°	16 mm.	8 grammes
2 ^e fraction.....	213-216°	16 mm.	10 gr. 65
3 ^e fraction.....	216-227°	16 mm.	18 gr. 55
Résidu.....			12 grammes

La première fraction soumise à un nouveau fractionnement a fourni :

Temp ^{re}	Pression	Poids brut obtenu	Indice acidité	Indice saponif.	P. M. des esters	P. M. des acides	Indice d'iode des esters
174-200°	17 mm.	4 gr. 40	7,4	201,1	289,1	261	54,45
200-202°	17 mm.	2 gr. 05	18,1	203	302,8	274,8	41,9
Résidu : 1 gr. 57.							

La première fraction est vraisemblablement constituée par du palmitate d'éthyle (P. M. théorique 284; Eb.₁₀ = 185°) souillé d'oléate (P. M. théorique 310; Eb.₁₃ = 216-218°).

La seconde fraction serait un mélange d'oléate et de stéarate.

Pareillement nous avons effectué la rectification de la seconde fraction (10 gr. 6) :

Temp ^{re}	Pression	Poids brut obtenu	Indice acidité	Indice saponif.	P. M. des esters	P. M. des acides	Indice d'iode des esters
184-210°	18 mm.	6 gr. 50	8,3	180	326,1	298,1	48,2
210°	18 mm.	3 gr. 40	10,6	176	339,5	310,5	60
Résidu.....0 gr. 70							

Les poids moléculaires sont compris entre ceux du stéarate et de l'arachidate; le point d'ébullition de la dernière fraction est voisin de celui du stéarate (Eb.₁₃ = 213-215°); l'indice d'iode montre la présence d'ester d'acide non saturé.

De façon générale, on observera que les indices d'iode des esters obtenus à partir de l'huile concrète sont plus faibles que ceux des esters préparés avec l'huile fluide.

DEUXIÈME ESSAI.

L'estérification peut être effectuée à plus basse température dans l'oxyde d'éthyle et au moyen d'alcool plus fortement chlorhydrique (2,5 au lieu de 1 %) ainsi qu'il est décrit dans LEWKOWITSCH (20).

Nous avons appliqué cette méthode aux acides retirés de la phase liquide.

50 grammes de ces acides sont dissous dans un mélange d'alcool éthylique absolu contenant 2 gr. 50 % de gaz chlorhydrique (62 gr. 50) et d'éther anhydre (85 grammes).

Le mélange est porté à ébullition modérée pendant 12 heures dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. On laisse refroidir, puis le tout est versé dans un séparateur et agité avec du carbonate de baryum en quantité suffisante pour neutraliser l'excès d'acide. On décante et on élimine le reste d'alcool en lavant avec une solution de chlorure de sodium. La couche éthérée, tenant en dissolution les esters éthyliques, est séchée sur du chlorure de calcium fondu et anhydre. Le solvant est éliminé par distillation et les esters éthyliques résiduels sont distillés sous pression réduite.

Pour 53 grammes d'esters préparés par ce procédé à partir de 50 grammes d'acides gras, nous avons recueilli, entre 190° et 220° sous 18 mm., 47 gr. 55 d'esters purs; il restait un résidu brunâtre d'environ 5 grammes.

Le mélange d'esters purs a été ensuite fractionné sous pression réduite :

Temp.*	Pression	Poids brut obtenu	Indice acidité	Indice saponif.	P. M. des esters	P. M. des acides	Indice d'iode des esters
185-195°	17 mm.	2 gouttes	—	—	—	—	—
195-200°	—	1 gr. 05	10,30	195,9	301,7	273,7	—
200-205°	—	1 gr. 45	7,3	195,7	297,2	269,2	68,4
205-210°	—	1 gr. 50	6,4	191,7	302,2	274,2	68
210-213°	18 mm.	5 gr. 90	3,4	191,3	298	270	67,9
213-216°	—	8 gr.	4,6	184,6	311	283	71,6
216-219°	—	6 gr. 30	4,2	184,8	310	282	77
219-222°	—	8 gr. 40	4,4	183,2	313,2	285,2	80
222°	—	7 gr. 90	5,7	178,5	324	296	93,8

Les poids moléculaires moyens et les indices d'iode, qui suivent d'ailleurs une progression ascendante, montrent que les

fractions sont des mélanges en proportions variables d'oléate, palmitate et stéarate, mais où domine toujours l'oléate. De plus, l'indice d'iode élevé de la dernière fraction permet de supposer qu'elle contiendrait du linoléate d'éthyle. La présence d'acide linoléique sera d'ailleurs confirmée ultérieurement.

D) Séparation des acides saturés des acides non saturés.

Les tentatives de séparation des acides au moyen de leurs esters ont montré que constamment on aboutit à des mélanges d'esters d'acides saturés et d'acides non saturés.

Il était donc nécessaire de séparer d'abord les acides de ces deux groupes avant d'effectuer l'estérification de chacune des parties ainsi obtenues ou d'en poursuivre l'étude par d'autres méthodes appropriées.

Nous avons effectué cette séparation suivant le procédé RENARD, modifié par TORTELLI et RUGGIERI (30).

Ce procédé est basé sur le fait que les savons de plomb des acides saturés sont insolubles dans l'éther alors que les savons de plomb des acides non saturés sont solubles.

On procède ainsi : un poids donné d'huile (60 grammes) est maintenu à ébullition modérée pendant une heure, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, avec une solution alcoolique de potasse à 120 grammes ‰ . La saponification terminée, on laisse refroidir, puis on neutralise l'excès d'alcali en ajoutant goutte à goutte une solution d'acide acétique au dixième en présence de phtaléine du phénol.

Le mélange neutralisé est ensuite versé en mince filet dans une solution bouillante d'acétate de plomb à 10 % additionnée de la moitié de son volume d'eau distillée; on a soin d'agiter continuellement; puis on refroidit le mélange tout en continuant l'agitation; ensuite on décante le liquide clair surnageant. La partie solide restée dans le ballon, constituée par les savons de plomb, est lavée par trois fois avec 600 cc. d'eau à 60°-70°. On laisse refroidir, on égoutte soigneusement et on sèche au besoin au moyen de papier filtre le savon et le récipient. On ajoute alors 600 cc. d'éther anhydre, on agite et on adapte sur le ballon un réfrigérant à reflux. On chauffe à ébullition modérée pendant 20 minutes, en agitant de temps en temps pour détacher

le savon des parois du récipient. On laisse refroidir, on décante la solution étherée, sur un filtre, on verse une nouvelle quantité d'éther (300 cc) sur le résidu et on recommence à chauffer comme précédemment. Cette deuxième solution étherée est décantée et filtrée; le résidu constitué par les savons de plomb des acides gras saturés est recueilli sur le filtre, lavé à l'éther jusqu'à ce que ce dernier ne donne plus de résidu appréciable par évaporation.

Les solutions étherées et les éthers de lavages tenant en dissolution les savons de plomb des acides gras non saturés sont versés dans un séparateur et agités avec une solution d'acide chlorhydrique à 20 % en quantité suffisante pour que le milieu soit acide. Les acides gras non saturés ainsi libérés passent en solution dans l'éther; la couche aqueuse contenant du chlorure de plomb est décantée; la solution étherée, lavée à l'eau distillée jusqu'à neutralité des eaux de lavages, est séchée sur sulfate de sodium anhydre, filtrée et distillée.

Nous avons isolé de la même manière les acides saturés des savons de plomb insolubles restés sur le filtre.

Ce procédé nous a donné pour 100 grammes d'huile liquide :

56 gr. 14 d'acides non saturés
19 gr. 72 d'acides saturés bruts
et pour 100 grammes d'huile concrète :
46 gr. 66 d'acides non saturés
30 gr. d'acides saturés

1° ISOLEMENT ET IDENTIFICATION

DES ACIDES NON SATURÉS

Les acides gras non saturés bruts isolés précédemment des deux huiles liquide et concrète se présentent les uns comme les autres sous l'aspect d'un liquide visqueux, brun foncé.

Nous avons essayé de les décolorer en les chauffant quelque temps en solution étherée avec du noir Norit. Après filtration et évaporation du solvant, les acides ont une teinte jaune pâle; leur indice d'iode est 97 (huile liquide) et 94 (huile concrète) et leur indice de saturation respectivement 77,55 et 84,2, ce qui correspond à des poids moléculaires moyens de 363 et de 333.

Pour les caractériser, nous avons eu recours soit à la distillation fractionnée de leurs esters éthyliques, soit à la transformation en leurs dérivés bromés.

a) *Distillation fractionnée des esters éthyliques.* — L'estérification a été faite de la même manière que pour la séparation des acides gras totaux.

Les esters éthyliques ont été une première fois distillés sous pression réduite : ceux des acides de l'huile liquide passent en majeure partie entre 200 et 230° sous 23 mm.; sous la même pression, les esters des acides non saturés extraits de la phase solide distillent entre 210 et 230°.

	Temp ^{re}	P.	Quantité obtenue	Indice		P. M. des esters	P. M. des acides	Indice d'iode des esters
				Acid.	Sapon.			
Chaque rectification a porté sur 20 gr. d'esters d'acides non saturés								
Huile liquide..	200-230°	23 mm.	14 gr.	22,1	174,8	366	338	112,8
Huile concrète.	210-230°	23 mm.	15 gr.	17,0	176,7	350	322	93

Les esters ainsi purifiés par cette première rectification sont alors soumis chacun à un fractionnement :

Esters éthyliques des acides non saturés de l'huile liquide.

Temp ^{re}	P.	Quantité obtenue	Indice sapon.	P. M. des esters	P. M. des acides	Indice d'iode des esters
180-205°	23 mm.	3 gr. 55	160,7	348,4	320,4	98,5
205-209°	22 mm.	4 gr. 15	170,3	328,7	300,7	93
209-213°	25 mm.	5 gr. 25	171,7	326,1	298,1	93,2

Esters éthyliques des acides non saturés de l'huile concrète.

Temp ^{re}	P.	Quantité obtenue	Indice sapon.	P. M. des esters	P. M. des acides	Indice d'iode des esters
200-210°	23 mm.	0 gr. 80	145,4	385	357	108
210-215°	23 mm.	3 gr. 95	171,2	327	299	85
215-221°	23 mm.	3 gr. 50	169,6	330	302	92

L'examen des indices d'iode et des poids moléculaires moyens correspondant à chaque fraction indique que chacune est constituée en majeure partie par de l'oléate d'éthyle, mêlé d'un peu de linoléate.

Quant à la fraction d'esters passant entre 200-210° (huile concrète), l'indice d'iode élevé et le poids moléculaire également élevé permettent de supposer qu'elle contient un ester éthylique d'un acide analogue à l'acide érucique (acide en C²² à chaîne ramifiée).

b) *Dérivés bromés.* — Les dérivés bromés des acides non saturés : oléique, linoléique, linolénique, etc... présentant des solubilités différentes dans l'éther et l'éther de pétrole, nous avons utilisé cette propriété pour tenter leur séparation ainsi que l'ont déjà fait TSUJIMOTO, PROCTER et BENNETT, HALPHEN, TOLMAN, etc...

Nous avons suivi en principe le mode opératoire indiqué par LEWKOWITSCH (21) :

4 grammes d'acides gras liquides sont dissous dans un mélange de 160 cc. d'éther et 8 cc. d'anhydride acétique. On refroidit la solution à + 5° dans un mélange réfrigérant puis, tout en agitant, on ajoute goutte à goutte du brome jusqu'à teinte jaune persistante. On laisse au repos à + 5° pendant 3 heures. La solution étherée est alors introduite dans un séparateur et agitée d'abord avec une solution d'hyposulfite de sodium pour éliminer l'excès de brome, ensuite lavée avec de l'eau distillée, séchée sur sulfate de sodium anhydre et l'éther est éliminé par distillation.

Le résidu semi-liquide et coloré est redissous dans l'éther de pétrole (Eb. 50-70°) bouillant et on laisse au repos à la température du laboratoire. Par refroidissement et évaporation, il se dépose des cristaux blanchâtres brillants qui, après purification, par cristallisation dans l'acide acétique cristallisable, fondent à 114°.

Ce point de fusion correspond à celui du tétrabromure de linoléyle. Le dosage du brome a donné le résultat suivant :

Substance :	5 mgr. 725;	BrAg :	7 mgr. 235;	Br	% 53,78
Calculé pour	C ¹⁸ H ³² O ² Br ⁴ .			Br	% 53,29

La présence de l'acide linoléique ne peut donc être contestée. L'isolement du tétrabromure a été réalisé aussi bien sur les acides de l'huile liquide que sur les acides de l'huile concrète. Dans les deux cas, les quantités isolées sont faibles, de l'ordre de quelques centigrammes; mais ce procédé ne saurait prétendre à une séparation quantitative.

2° Isolement et identification des acides saturés.

Les acides solides isolés précédemment de chacune des deux phases et à l'aide des sels de plomb sont fusibles à 53-54° *.

Pour les identifier nous les avons fait cristalliser séparément dans l'alcool fort, puis avons effectué sur les fractions ainsi séparées des précipitations fractionnées dans l'alcool de leurs sels de baryum ou de magnésium.

a) *Cristallisation dans l'alcool à 95°*. — Les acides gras solides ont été dissous dans l'alcool à 95° bouillant. Par refroidissement de la solution alcoolique, nous avons obtenu des fractions dont les points de fusion vont en diminuant de 56° à 45°. Les indices d'iode sont nuls. Nous avons déterminé par acidimétrie les poids moléculaires de quelques fractions :

Fraction 55°	P. M. 268,2
Fraction 53°	P. M. 266,3
Fraction 51°	P. M. 267,6

Ces poids moléculaires correspondraient à un mélange d'acides palmitique (théorie 256) et stéarique (théorie 284).

b) *Précipitation fractionnée des sels de baryum*. — Nous avons opéré suivant la technique de HEINTZ utilisée autrefois par E. GÉRARD (13) dans son étude de l'huile de Datura.

Les acides de point de fusion 53° sont dissous à froid dans une quantité suffisante d'alcool à 95° pour avoir une solution saturée. A la solution chaude, on ajoute 2 cc. de solution d'acétate de baryum (à 12 %) dans l'alcool à 95°. On laisse reposer 24 heures et on recueille le précipité; celui-ci après lavage à l'alcool est traité par l'acide chlorhydrique dilué en présence d'éther; l'acide gras libéré passe en solution étherée; cette dernière est évaporée et l'acide gras est purifié par cristallisation dans l'alcool. Les eaux mères de cristallisation sont neutralisées par l'ammoniaque, on y ajoute dans les mêmes conditions le même volume de solution d'acétate de baryum que précédemment. Après repos, on sépare le précipité et l'on continue ainsi de suite jusqu'à ce que l'on n'obtienne plus de précipité.

* Tous les points de fusion indiqués au cours de ce travail sont, sauf mention spéciale, les points de fusion instantanée à la surface d'un bain de mercure ou du Bloc Maquenne.

Nous avons ainsi isolé 9 fractions dont les points de fusion sont 53, 54 et 56°.

Ces fractions ont été soumises à leur tour à la précipitation fractionnée, comme l'indique PÉBAL (25).

On dissout à froid les fractions ayant les mêmes points de fusion dans la quantité juste nécessaire d'alcool à 95° pour avoir des solutions saturées. Ces solutions sont ensuite fractionnées à l'aide d'une solution alcoolique d'acétate de plomb; des fractions précipitées, on libère l'acide gras par l'acide chlorhydrique dilué en présence d'éther qui le dissout; après évaporation et cristallisation dans l'alcool, les points de fusion des acides gras sont les suivants :

Pour les fractions fusibles à 53° :

51, 51, 51°,5, 52, 53, 53, 54.

Pour les fractions fusibles à 54° :

50, 50, 51, 53, 55, 55, 56, 56.

Pour les fractions fusibles à 56° :

54, 57, 57.

soit en tout 18 nouvelles fractions.

Ayant isolé au cours de ce second fractionnement des fractions de P. F. 55°, nous avons pensé que nous pouvions nous trouver en présence de l'acide daturique, acide qui fut isolé de l'huile de datura par E. GÉRARD (13).

Pour identifier ce nouvel acide et démontrer qu'il s'agissait non d'un mélange d'acide palmitique et stéarique, mais d'un corps défini, E. GÉRARD s'appuyait sur les constatations suivantes :

1° « On ne peut en mélangeant de l'acide stéarique et de l'acide palmitique purs obtenir un mélange fusible au-dessous de 55°, or l'acide daturique fond à 54°,5 »;

2° « En appliquant à un mélange d'acides stéarique et palmitique la précipitation fractionnée suivant les indications de HEINTZ, — c'est-à-dire en précipitant de leur solution alcoolique saturée le mélange d'acides gras à l'état de sels de baryum ou de magnésium par addition d'une solution aqueuse concentrée d'acétate de baryum ou de magnésium en quantité telle qu'on ne précipite chaque fois que la vingtième partie environ de la totalité — on arrive à recueillir un mélange d'acides fusibles à 55°,5-56° que des fractionnements ultérieurs ne réussissent pas à séparer. »

Il montrait également qu'en soumettant un tel mélange à des cristallisations successives dans l'alcool, il obtenait dès la première cristallisation un produit riche en acide stéarique de P. F. 63-64°.

Il répéta ces mêmes opérations sur l'acide daturique F. 54°5, mais il ne put réaliser aucune séparation de ce genre *.

Nous avons donc essayé sur le mélange d'acides de point de fusion 55° dont le P. M. moyen = 262 et d'indice d'iode nul, la précipitation fractionnée suivant la méthode de HEINTZ. Nous avons séparé un grand nombre de fractions dont les acides gras isolés avaient les points de fusion respectifs suivants :

1 ^{re} fraction..	F. 52°	13 ^e fraction...	F. 55°
2 ^e — ..	52°	14 ^e —	55°
3 ^e — ..	52°	15 ^e —	55°
4 ^e — ..	52°	16 ^e —	55°
5 ^e — ..	53°	17 ^e —	55°
6 ^e — ..	53°	18 ^e —	55°
7 ^e — ..	53°5	19 ^e —	56°
8 ^e — ..	54°	20 ^e —	56°
9 ^e — ..	54°	21 ^e —	56°
10 ^e — ..	54°	22 ^e —	57°
11 ^e — ..	54°	23 ^e —	57°
12 ^e — ..	54°5		

Ces fractionnements indiquent que les acides de point de fusion 55° ne sont pas constitués par un composé défini, mais par un mélange, probablement d'acide stéarique et d'acide palmitique *.

L'analyse du mélange d'acides fusible à 57° (fusion instantanée) et à 54°5 en tube capillaire a donné les résultats suivants :

Substance : 4 mgr. 495.....	CO ² : 12,405	OH ² : 5,060
soit.....	C % = 75,26	H % = 12,58
Calculé acide palmitique.....	C % : 74,92	H % = 12,59
Calculé acide stéarique.....	C % : 75,98	H % = 12,76
Calculé pour le mélange eutectique d'acide palmitique (30 %) et stéarique (70 %) suivant HEHNER et MITCHELL (16), F. : 54°2.....	C % : 75,66	H % = 12,71

Les valeurs trouvées sont suffisamment voisines de celles calculées pour le mélange eutectique palmito-stéarique pour que nous puissions conclure que les acides gras saturés de l'huile d'extrait de noix vomique fusibles à 57° (fusion instantanée) sont constitués par un mélange d'environ 70 % d'acide stéarique et 30 % d'acide palmitique.

* Récemment G. BERTRAND (*Bull. Soc. Chim.*, 1934, 1, p. 114) conteste l'existence de l'acide daturique. L'acide qu'il a extrait du *Datura stramonium*, soumis à la précipitation fractionnée au moyen de l'acétate de magnésium, s'est comporté comme un mélange d'acide palmitique et d'acide stéarique.

c) *Précipitations fractionnées des sels de magnésium.* — N'ayant pas réussi à isoler à l'état pur les acides palmitique et stéarique par la précipitation fractionnée de leurs sels de baryum, nous avons tenté la même opération à l'état de sels de magnésium, mais ici encore nous n'avons pas obtenu d'heureux résultats.

Les fractions isolées avaient un point de fusion s'élevant de 52°,5 à 56°, et même après cristallisation dans l'alcool absolu, nous n'avons obtenu que des fractions dont les points de fusion varient de 50 à 57°.

d) *Essai de séparation de l'acide stéarique.* — HEHNER et MITCHELL (16) indiquent une méthode qui permet quelquefois de séparer l'acide stéarique d'un mélange d'acides gras saturés, voire même non saturés.

Le principe consiste à faire agir à la température 0° une solution alcoolique d'acide stéarique saturée à cette même température sur le mélange d'acides gras susceptible de contenir cet acide.

Dans un flacon bouché, on dissout 7 grammes d'acide stéarique pur (F. 69°) dans 1 litre d'alcool chaud ($d = 0,8183$, soit à 94,4 % d'alcool en volume). Le flacon est plongé dans la glace fondante et abandonné à la glacière toute une nuit. Au bout de 12 heures et sans sortir le flacon de la glace, on siphonne la liqueur mère à l'aide du dispositif suivant : tube de verre coudé deux fois à angle droit; une des branches se termine par un entonnoir qu'on plonge dans la solution; l'autre branche est montée sur une fiole à vide; afin d'éviter l'entraînement des cristaux d'acide stéarique, on recouvre l'intérieur de l'entonnoir d'une toile fine.

Dans 100 cc. de la solution ainsi filtrée, on dissout 0 gr. 50 à 1 gramme du mélange d'acides gras. La solution est maintenue toute une nuit dans la glace fondante. Le lendemain on l'agite sans la sortir de la glace et on laisse au repos 1/2 heure.

On filtre la solution avec le dispositif décrit précédemment et le résidu est lavé trois fois avec 10 cc. de la solution d'acide stéarique refroidie à 0°. Ce résidu doit avoir un point de fusion supérieur ou égal à 68°5 (acide stéarique); s'il est inférieur, on recommence l'opération précédente sur le résidu.

Cette méthode que nous avons appliquée au mélange d'acides gras solides F. 53-54°, nous a donné un précipité de point de

fusion 54° et même après avoir fait subir à ce résidu un second traitement analogue, nous n'avons pu isoler qu'un mélange d'acides gras F. : 54°.

La méthode de HEHNER et MITCHELL n'a donc pas permis de caractériser l'acide stéarique dans le mélange F. 53-54°.

e) *Caractérisation de l'acide palmitique.* — En dernière ressource, nous avons réuni les fractions d'acides solides isolés au cours des diverses cristallisations soit des sels de baryum soit des sels de magnésium, et dont les points de fusion sont les plus élevés (56-57° et 58°).

Ce mélange a été dissous dans de l'alcool à 95° juste en quantité nécessaire pour avoir une solution saturée par le repos à la température du laboratoire. Au cours de l'évaporation lente du solvant, nous avons recueilli quatre fractions F. : 56°-54°-54°-53°.

Chaque fraction a été soumise à une cristallisation fractionnée dans l'alcool à 95° :

Fraction 56°		Fraction 54°		Fraction 53°	
1.....	F. 62°	1.....	F. 56°	1.....	F. 55°
2.....	62°	2.....	55°	2.....	54°
3.....	57°	3.....	55°	3.....	53°
4.....	54°	4.....	55°		
5.....	53°				

Les fractions 62° ont été recristallisées dans l'alcool à 95° : le point de fusion n'ayant pas varié même après plusieurs cristallisations, nous croyons pouvoir avancer que nous nous trouvons en présence d'acide palmitique, qui est précisément fusible à 62°.

f) *Recherche de l'acide arachidique.* — Au cours de son étude sur l'huile de noix vomique, SCHROEDER avait signalé la présence d'un acide dont le point de fusion était 74°2 et qu'il considérait comme étant de l'acide arachidique. Nous avons entrepris sa recherche, soit directement sur l'huile d'extrait de noix vomique, soit dans les acides saturés.

Essai de HOLDE *. — Cet essai a été effectué simultanément sur de l'huile d'arachide et sur l'huile d'extrait de noix vomique;

* Holde, *Mineralöle und Fette*, 1909, p. 333, trad. française, Béranger, à Paris.

il repose sur la faible solubilité du sel de potassium de l'acide arachidique dans l'alcool.

On chauffe 2 minutes 0 cc., 6 à 0 cc., 7 d'huile avec 5 cc. de solution de potasse alcoolique à 33 grammes $\frac{\circ}{100}$. Après refroidissement, on remplace l'alcool qui s'est évaporé. Par le repos à la température du laboratoire, il se dépose des cristaux d'arachidate de potassium.

Cet essai fait avec l'huile d'arachide a donné un précipité cristallin dont l'acide isolé et cristallisé dans l'alcool à 95° fondait à 67°; après plusieurs lavages à l'alcool à 90° et à l'alcool à 70° et recristallisation dans l'alcool à 95°, on a obtenu des cristaux nacrés en feuillets F. 74° (ac. arachidique).

Cet essai, fait dans les mêmes conditions sur l'huile d'extrait officinal de noix vomique, a donné un précipité fusible à 48°, qui après cristallisation dans l'alcool à 95° fondait à 54°.

Essai sur les acides gras totaux de l'huile. — Nous avons dissous les acides gras totaux de l'huile dans l'alcool à 90°. A la solution alcoolique, on ajoute une solution d'acétate de plomb à 10 %. Le précipité de sels de plomb est recueilli et épuisé soigneusement à l'éther pour enlever les sels de plomb des acides non saturés. Le résidu insoluble est décomposé par l'acide chlorhydrique dilué en présence d'éther qui dissout les acides gras saturés mis en liberté.

La solution étherée est évaporée et le résidu redissous dans l'alcool à 90° à la température de 60°. On laisse reposer 3 heures à 20°. Les cristaux déposés avaient un point de fusion de 56° et après des lavages successifs à l'alcool à 90° et à l'alcool à 70° ils fondaient à 60°. Ce dernier point de fusion, après plusieurs cristallisations dans l'alcool à 95°, passait à 62° et restait invariable (acide palmitique).

Nous n'avons pu déceler la présence de l'acide arachidique ni sur l'huile ni sur les acides gras totaux. Le second procédé nous a permis cependant d'isoler de petites quantités d'acide palmitique.

B) — Étude des Matières insaponifiables.

1° OBTENTION ET PURIFICATION.

Les solutions étherées provenant de l'épuisement à l'éther des huiles saponifiées (huile liquide et huile concrète), après

avoir été plusieurs fois lavées à l'eau distillée pour éliminer toutes traces de savon, sont séchées sur du sulfate de sodium anhydre et distillées. Le résidu constitue l'insaponifiable brut de l'huile. C'est une substance jaunâtre, collante, d'aspect cireux et d'odeur particulière, non désagréable. Nous en avons extrait environ 10 % de l'huile liquide et 9 % de l'huile concrète.

Avant d'essayer la séparation des différents constituants, nous lui avons fait subir une purification préalable d'une part dans le but d'obtenir un produit moins coloré, d'autre part pour éliminer les traces d'alkaloïdes susceptibles d'avoir été entraînées.

Tout d'abord, on délaie la substance dans le double de son poids d'eau bouillante et on ajoute goutte à goutte de l'acide acétique dilué jusqu'à réaction fortement acide; on laisse refroidir le mélange, puis on l'agite énergiquement dans un séparateur avec de l'éther : les acétates d'alkaloïdes passent en solution aqueuse tandis que l'insaponifiable se dissout dans l'éther. On décante la couche aqueuse et la couche éthérée est lavée à l'eau bicarbonatée jusqu'à cessation d'effervescence. La solution éthérée est séchée sur du sulfate de sodium anhydre puis chauffée quelques minutes avec du noir Norit. Après filtration et distillation de l'éther, le résidu de matières insaponifiables est à peine coloré : son point de fusion est environ 145°.

Les pouvoirs rotatoires déterminés en solution dans le benzène dans un tube de 1 dm. sont respectivement de + 51°2 ($c = 5,37$ %) et de + 46°6 ($c = 4,73$ %) pour les produits retirés de l'huile liquide et de l'huile concrète.

Les indices d'iode moyens sont : pour l'insaponifiable de l'huile liquide, 47,6 % au bout de 2 heures et 56,7 au bout de 24 heures; pour l'insaponifiable de l'huile concrète, 53,4 % au bout de 2 heures et 55,6 au bout de 24 heures.

L'indice d'acétyle est de 136 pour l'insaponifiable de l'huile liquide et 78 pour l'insaponifiable de l'huile concrète.

Réaction de SALKOWSKI : quelques fragments d'insaponifiable sont dissous dans 2 cc. de chloroforme; on ajoute un égal volume d'acide sulfurique concentré et on agite. La solution chloroformique devient rouge foncé et donne une fluorescence verte; la couche inférieure sulfurique devient jaune; entre les deux se forme un anneau rouge caractéristique.

Réaction de LIEBERMANN-BURCHARD : on dissout quelques milligrammes d'insaponifiable dans 2 cc. de chloroforme; on ajoute 20 gouttes d'anhydride acétique et 1 goutte d'acide sulfurique concentré. Le chloroforme prend une teinte rouge brun passant rapidement au vert et l'acide sulfurique devient rouge foncé.

2° SÉPARATION DES CONSTITUANTS DE L'INSAPONIFIABLE PROVENANT DE L'HUILE LIQUIDE.

Nous avons effectué toute une série d'essais, qui consistent à dissoudre le produit à saturation dans un premier solvant (benzène, éther, chloroforme) à la température ordinaire, puis à effectuer ensuite une cristallisation fractionnée par addition d'un second solvant (acétone, éther de pétrole) et en soumettant la solution au refroidissement.

C'est la précipitation de la solution saturée chloroformique par 4 parties d'éther de pétrole qui nous a donné les résultats les plus satisfaisants.

On procède de la façon suivante :

Dans un flacon à large ouverture bouchant à l'émeri, on dissout la substance (10 grammes provenant de l'huile liquide) dans un certain volume de chloroforme (25 grammes) de façon à avoir une solution saturée. A cette solution chloroformique, on ajoute 100 cc. d'éther de pétrole rectifié (Eb. 30-50°) et le mélange bien agité est porté à la glacière. On recueille toutes les 12 heures puis toutes les 24 heures les précipités qui se déposent. Nous avons ainsi isolé onze fractions dont les points de fusion varient de 170° à 180°.

Fractions	Quantité obtenue	Point de fusion	Réaction. Liebermann	Réaction Salkowski
1 ^{re}	0,10	170-177°	+	peu nette
2 ^e	0,05	177-180°	+	idem
3 ^e	0,15	177-180°	+	idem
4 ^e	0,50	177-180°	+	idem
5 ^e	1,25	177-180°	+	idem
6 ^e	0,50	180°	+	idem
7 ^e	0,55	180°	+	idem
8 ^e	0,25	180°	+	idem
9 ^e	0,90	180°	+	idem
10 ^e	0,80	174-178°	+	idem
11 ^e	0,05	175°	+	idem

N'obtenant plus alors de précipité, nous avons évaporé la solution et redissous le résidu dans la plus petite quantité de chloroforme possible. Cette solution était additionnée de son volume d'éther de pétrole et, après agitation, portée à la glacière; toutes les 24 heures on recueillait les précipités : nous avons encore isolé ainsi six fractions dont les points de fusion vont de 177° à 167° :

Fractions	Quantité obtenue	Point de fusion	Réaction de Liebermann	Réaction de Salkowski
—	—	—	—	—
12 ^e	0,30	175°	+	peu nette
13 ^e	1,10	175°	+	idem
14 ^e	0,50	176-177°	+	idem
15 ^e	0,15	175°	+	idem
16 ^e	0,05	167°	+	idem
17 ^e	0,50	167°	+	idem

La réaction de LIEBERMANN faite sur les dix-sept fractions isolées jusqu'ici était positive; par contre, la réaction de SALKOWSKI était peu nette.

La solution chloroformique d'insaponifiable ne précipitant plus à froid par addition d'éther de pétrole est évaporée. Le résidu est redissous dans l'éther de pétrole seul. Une partie de l'insaponifiable passe en solution, l'autre reste insoluble et on la sépare par décantation et essorage : on en a retiré environ 0 gr. 55 dont le point de fusion est 173-175°; la réaction de LIEBERMANN était positive, celle de SALKOWSKI peu nette.

La partie soluble dans l'éther de pétrole a été maintenue quelque temps à l'action du froid; de la solution se sont séparées successivement quatre fractions dont les points de fusion variaient de 125° à 160°.

Les réactions de LIEBERMANN et de SALKOWSKI faites sur ces fractions étaient positives.

Fractions	Quantité obtenue	Point de fusion	Réaction de Liebermann	Réaction de Salkowski
—	—	—	—	—
18 ^e	0,25	128°	+	+
19 ^e	0,55	125-130°	+	+
20 ^e	0,10	150-160°	+	+
21 ^e	0,10	150-160°	+	+

La solution d'éther de pétrole évaporée donne un résidu semi-liquide, limpide et brun rougeâtre (0 gr. 70 environ).

*Première cristallisation fractionnée
des fractions de même point de fusion.*

Les fractions isolées ayant le même point de fusion ont été réunies et dissoutes dans l'alcool absolu; par cristallisation fractionnée dans ce solvant, on a séparé environ 80 nouvelles fractions. Nous indiquons ci-dessous les points de fusion des fractions de départ et ceux des produits séparés :

Fractions F. 170-177° :

186, 185, 182, 180, 180, 178°.

Fractions F. 177-180° :

186, 186, 185, 185, 185, 184, 184, 160-161°.

Fractions F. 180° :

187°5, 186, 185, 185, 185, 185, 185, 185, 184, 184, 184, 184, 184, 184, 183, 183, 182, 180-181°.

Fractions F. 175° :

188, 187, 186, 185, 185, 185, 185, 185, 185, 185, 185, 185, 185, 184, 182, 182, 182, 182, 180, 180, 180, 176°.

Fractions F. 174-178° :

185, 185, 185, 185, 185, 185, 184, 184, 182, 182°.

Fractions F. 167° :

185, 185, 185, 185, 183, 178°.

Fraction F. 173-175° (partie insoluble dans l'éther de pétrole) :

185, 182, 180, 178°.

Fractions F. 123° et 128-130° (partie soluble dans l'éther de pétrole) et 150
160° :

158°, 157°.

*Seconde cristallisation fractionnée
des fractions de même point de fusion.*

Fractions F. 185° :

186, 186, 185, 185, 185, 184, 184, 184, 184, 183, 183, 181, 176°.

Fractions F. 184° :

186, 186, 185, 185, 182, 182, 181, 179, 175°.

Fractions F. 183-182° :

186, 186, 185, 185, 184, 184, 184, 183, 182, 182, 181, 180, 179, 179°.

Fractions F. 180° :

186, 186, 182, 180, 170°.

Résidu (cristallisation fractionnée dans l'alcool de tous les résidus des fractionnements précédents):

185, 184, 184, 183, 183, 180, 178, 170, 168-170°.

3^o SÉPARATION DES CONSTITUANTS DE L'INSAPONIFIABLE PROVENANT DE L'HUILE CONCRÈTE.

Nous avons employé le même procédé que dans le cas des insaponifiables de l'huile liquide; les résultats figurent dans le tableau ci-dessous :

	Fractions	Quantité obtenue	Point de fusion	Réaction Salkowski	Réaction Liebermann
Sol. chlorof. saturée	1 ^{er}	0,15	175-182°	peu nette	+
	2°	0,50	175-180°	idem	+
additionnée	3°	0,40	177°	idem	+
de 4 p. d'éther	4°	2	175°	idem	+
de pétrole	5°	1,05	175°	idem	+
	6°	0,30	175°	idem	+
Insol. dans l'éther de pétrole	7°	0,50	170-174°	idem	+
	8°	1,70	153-157°	+	+
Soluble dans	9°	0,20	144-155°	+	+
l'éther	10°	0,05	148-150°	+	+
de pétrole	11°	0,10	128-135°	+	+
	12°	0,05	124-130°	+	+

Première cristallisation fractionnée dans l'alcool absolu.

Fractions F. 178°, 182° et 175-180° :

186, 185, 184, 183, 178°.

Fractions F. 170-174° :

185, 185, 185, 185, 185, 185, 184, 183, 183, 182, 182, 182, 180, 178-182, 161°.

Fractions F. 175° :

186, 186, 186, 186, 185, 185, 185, 185, 182, 178-182°.

Seconde cristallisation fractionnée dans l'alcool absolu.

Fractions F. 186° :

186, 186, 186, 186°.

Fractions F. 185° :

186, 186, 185, 185, 184, 184, 184, 183, 183, 182, 181, 181, 180, 179°.

Fractions F. 184° :

186, 186, 186, 184, 184, 184, 183, 182, 175°.

Fractions F. 183° :

186, 185, 183, 182, 179°.

Fractions F. 182° :

186, 185, 184, 184, 184, 184, 183, 182, 182, 171, 125°.

Fractions F. 180° :

186, 185, 185, 183, 183, 182, 182, 182, 174°.

Fractions F. 175-178° et 178-182° :

186, 185, 184, 183, 178°.

Résidu (cristallisation fractionnée de toutes les eaux mères des fractionnements précédents) :

185, 185, 184, 180, 178, 178, 175°.

4^o CRISTALLISATION FRACTIONNÉE DES PRODUITS
DE MÊME POINT DE FUSION
PROVENANT DES DEUX HUILES LIQUIDE ET CONCRÈTE.

Au cours des fractionnements précédents, nous avons obtenu aussi bien pour l'insaponifiable de l'huile liquide que pour celui de l'huile concrète, des fractions ayant des points de fusion identiques. Dans la suite du fractionnement nous avons réuni ces produits sans distinction d'origine :

Troisième fractionnement.

Fractions F. 185° :

186, 186, 186, 186, 186, 185, 184, 184°.

Fractions F. 184° :

186, 186, 186, 186, 185, 185, 184, 183, 183, 175°.

Fractions F. 183° :

186, 186, 185, 185, 185, 184, 182, 124°.

Fractions F. 182° :

186, 186, 186, 186, 185, 185, 184, 184, 184, 183, 176°.

Fractions F. 180° et 181° :

186, 186, 186, 186, 186, 185, 184, 180, 180, 180, 180, 177, 172, 170, 168, 165°

Fractions F. 178° et 179° :

185, 184, (183-182), (178-177), 120°.

Fractions F. (168-170°)-176°-175°-174°-171°.

186, 186, 186, 185, 175, 153° :

Fractionnement des résidus des eaux mères :

186, 186, 186, 184 (175-177), (178-179), 177°.

Quatrième fractionnement.

Fractions F. 185° :

186, 186, 186, 186, 185, 185, 185, 185, 178, (175-178°).

Fractions F. 184° :

186, 186, 184°.

Fractions F. 182° et 183° :

186, 186, 185, 184, 184, 184, 184, 183, 180, 168, 165°.

Fractions F. 177°, (177-178°), (178-179°), 176°, (175-177°), (170-172°), 180°.

186, 186, 184, (171-175°), 165, (154-155°), 110°.

Résidu (cristallisation des eaux mères réunies

185, 185, 124, 120°.

Cinquième fractionnement.

Fractions F. 185° :

186, 186, 186, 184, 184, (179-180°).

Fractions F. 184-183° et 180° :

186, 186, 186, 186, 186, 183, 179°.

Fractions F. (171-175°), 178° et (175-178°) :

180, 177, (160-167°).

Fractions F. 165°, 168° et (154-155°) :

185, 175-177, 110-115°.

Fractions F. 110, 120 et 124° :

165, 165, (110-115°).

Résidu (cristallisation des eaux mères réunies) :

184, (180-184°), (170-176°), 173°.

Sixième fractionnement.

Fractions F. 185-184° et 183° :

186, 186, 186, 185, 185, (182-180), 176, (175-176), 175°.

Fractions F. 180°, 179°, 177° et 175° :

185, 182, (179-180), 178, (175-177), 150°.

Fractions F. 165°, (160-167°) et (110-115°) :

(176-175°), 110°.

Septième fractionnement.

Fractions F. (175-176°), (175-177)°, 178°, (179-180°) et 182° :

184, 184, 184, 184, 180, 175, 166, 160°.

Fractions F. 110° et 150° :

170, 170, 110, 108°.

Huitième fractionnement.

Fractions F. 184° :

186, 172, 172°.

Fractions F. 175°, 180°, 170° :

186, 172.

Fractions F. 160° et 166° :

165, 160°.

Fractions F. 110° et 108° :

115°.

Neuvième fractionnement.

Fractions F. 172° :

186, 184°.

Fractions F. 165° et 160° :

178, 175°.

Fractions F. 115° :

112°.

Dixième fractionnement.

Fractions F. 184° :
186, 180°.

Fractions F. 175° et 178° :
182, 168°.

Résidu Fractions F. 172°, 165° et 160° :
180, 165°.

Onzième fractionnement.

Fractions F. 182° et 180° :
186, 165°.

Fractions F. 168° et 165° :
186, 110, 112°.

Toutes les fractions de point de fusion les plus bas, c'est-à-dire de 110° à 135°, ont été réunies et recristallisées dans l'alcool absolu; après plusieurs fractionnements, nous sommes arrivés définitivement à isoler de ce mélange, le corps fusible à 186° et le composé fusible à 110-112°.

En résumé, ces laborieux fractionnements (plus de 600 fractions au cours d'une année) nous ont permis d'isoler de l'insaponifiable 4 groupes de constituants :

a) Un corps se présentant en petits cristaux brillants fusibles à 157-158°;

b) Un second corps cristallisé en longues aiguilles blanches et soyeuses fusibles à 186° (environ 60 % de l'insaponifiable);

c) Une poudre blanche amorphe F. 110-112°;

d) Un résidu de consistance semi-liquide brun clair, limpide et poisseux, représentant environ 35 % de l'insaponifiable total.

5° ÉTUDE DU CORPS FUSIBLE A 157-158°.

Les fractions fusibles à 157-158° sont dissoutes dans la quantité nécessaire d'alcool absolu pour avoir une solution saturée. On laisse reposer et au bout de 24 heures on recueille les cristaux déposés. Ces cristaux lavés à l'alcool et séchés dans le vide sulfurique ont un point de fusion net : 158° (tube capillaire).

A l'examen microscopique, ces cristaux se présentent en fines petites aiguilles brillantes le plus souvent groupées.

Les réactions colorées des stérols ont donné les résultats positifs suivants :

Réaction de SALKOWSKI. — Le chloroforme devient jaune et l'acide sulfurique rouge cerise; les deux liquides sont fluorescents.

Réaction de LIEBERMANN-BURCHARD. — La coloration d'abord rose passe rapidement au vert, avec fluorescence nette.

Pouvoir rotatoire. — Subst. 0 gr. 0926 dans 10 cc. de chloroforme,

$$\rho = -0,53, \text{ tube de 1 dm. } T = 23^{\circ}; \text{ soit } [\alpha]_D^{23} = -57,2.$$

Les analyses faites d'une part sur le corps non séché et d'autre part sur le corps séché deux fois une heure dans le vide à la température de la vapeur d'eau bouillante, ont donné les résultats suivants :

Analyse du corps non séché.

Substance : 4 mgrs 220	CO ² : 12 mgrs 610	OH ² : 4 mgrs 555
Soit trouvé :	C % : 81,49	H % : 12,07
Calculé pour C ²⁷ H ⁴⁶ O. OH ² :	C % : 80,1	H % : 11,9

Analyse du corps séché à 100° dans le vide.

Au cours du séchage dans le vide, on a constaté que les vapeurs éliminées réduisaient légèrement le mélange chromique : il est possible que des traces d'alcool éthylique aient été libérées seulement à 100° dans le vide.

Substance : 3 mgrs 500	CO ² : 10 mgrs 710	OH ² : 3 mgrs 760
Soit trouvé :	C % : 83,45	H % : 12,02
Calculé pour C ²⁷ H ⁴⁶ O :	C % : 83,86	H % : 12,00
Calculé pour C ²⁶ H ⁴⁴ O :	C % : 83,79	H % : 11,91

Divers stérols ont été isolés de la levure, des semences de lupin, etc..., répondant à l'une ou à l'autre de ces formules. Le pouvoir rotatoire et le point de fusion sont insuffisants pour une identification rigoureuse de ce stérol qu'on peut désigner provisoirement sous le nom de « *strychnostérol* ». Trop peu de substance a été isolée (de l'ordre de 3 centigrammes) pour qu'on

ait pu en préparer des dérivés par la technique macroscopique dont nous disposions. On peut seulement avancer que ce strychnostérol se rapproche des ergostérol et anastérol de la levure (cf. WIELAND et GOUGH, *Lieb. Ann.*, 1930, 482, p. 36) et d'un caulostérol des semences de lupin cultivé à l'obscurité. (Cf. SCHULZE et BARBIERI, *Journ. f. prakt. Ch.* (2), 25, p. 165.)

Rappelons que ce strychnostérol a été identifié également par HEIDUSCHKA et WALLENREUTER (17) dans l'huile totale de noix vomique. Ces auteurs n'en ont obtenu aussi que d'infimes quantités et regrettent de ne pas avoir pu en préparer des dérivés. Ils indiquent aussi l'existence d'un phytostérol isolé de la semence de courge, fusible à 160° et pour lequel FORTI a proposé la formule $C^{26}H^{44}O$.

6° ÉTUDE DU CORPS FUSIBLE A 186°.

Ce corps se présente en longues aiguilles blanches et soyeuses groupées en houppes caractéristiques.

Le point de fusion de ce composé séché à 100° s'élève à 188°.

Il est facilement soluble dans le chloroforme, l'éther, plus difficilement dans les alcools méthylique et éthylique.

La quantité retirée représente environ 60 % de l'insaponifiable brut.

a) *Les réactions des stérols sont négatives :*

Réaction de SALKOWSKI. — Le chloroforme reste incolore; l'acide sulfurique devient jaune clair.

Réaction de LIEBERMANN. — Le mélange prend une teinte violette.

b) *Détermination du pouvoir rotatoire :*

Le pouvoir rotatoire a été déterminé en solution dans le benzène (tube de 1 dm.) : substance : 1 gr. 785 %; déviation : + 1°.60

$$[\alpha]_D = + 89^{\circ},6$$

HEIDUSCHKA et WALLENREUTER (17) indiquent + 90°.

c) *Analyse :*

Substance : 4 mgrs 405	CO ² : 13 mgrs 675	OH ² : 4 mgrs 695
Trouvé :	C % : 84,66	H % : 11,92
Calculé pour C ³⁵ H ⁵⁸ O :	C % : 84,94	H % : 11,82
Calculé pour C ³⁵ H ⁶⁰ O :	C % : 84,59	H % : 12,18
Moyenne des résultats trouvés par HEIDUSCHKA et WALLENREUTER :	C % : 84,75	H % : 12,07

d) *Détermination de l'indice d'iode.*

L'indice d'iode déterminé par la méthode de WIJS est :

Au bout de 23 h. : 19,9 %.
 Au bout de 50 h. : 26,5 %.
 Calculé pour :
 C³⁵ H⁵⁸ O et une double liaison : 51,3.
 C³⁵ H⁶⁰ O et une double liaison : 51,1.

e) *Préparation de l'ester acétique.*

On chauffe pendant 1 h. 1/2 dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux 2 grammes de la substance avec 15 cc. d'anhydride acétique (Eb. 135°) et 0 gr. 50 d'acétate de sodium fondu. Le produit d'estérification est versé sur de l'eau glacée dans un séparateur. On décante la partie aqueuse et on lave l'ester à l'eau distillée jusqu'à neutralité des eaux de lavages. L'ester est purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool absolu. Les cristaux obtenus sont brillants et incolores : le point de fusion est 223°, point de fusion indiqué par HEIDUSCHKA et WALLENREUTER. Cet ester est très soluble dans l'éther, le chloroforme, moins facilement soluble dans l'alcool froid et bouillant.

Le corps F. 186° est le même alcool qu'HEIDUSCHKA et WALLENREUTER ont isolé de l'huile totale de noix vomique et pour lequel ils indiquent la composition C³⁵ H⁵⁸ O ou C³⁵ H⁶⁰ O. De même que ces auteurs, nous avons constaté un indice d'iode relativement faible, très différent en tout cas de celui calculé pour une liaison éthyénique : il est probable qu'il y a substitution et non addition.

7° ÉTUDE DU PRODUIT FUSIBLE A 110-112°.

Dans les derniers fractionnements de l'insaponifiable nous avons isolé une substance F. 110-112° en très faible quantité. C'est une poudre amorphe blanc jaunâtre. Purifiée par cristallisations dans l'éther de pétrole rectifié (Eb. 30-50°), elle donne

par évaporation lente du solvant des petits cristaux parfaitement blancs fusibles à 150°.

Réaction de SALKOWSKI. — Le chloroforme et l'acide sulfurique sont d'abord incolores, puis l'acide sulfurique devient jaune rougeâtre, avec fluorescence verte.

Réaction de LIEBERMANN. — Le mélange devient rougeâtre avec fluorescence verte.

Analyse :

Substance : 1 mgr 570	CO ² : 4 mgrs 730	OH ² : 1 mgr. 685
Soit trouvé :	C % : 82,16	H % : 11,92
Calculé pour C ³² H ⁵⁴ O, 1/2 OH ² .	C % : 82,86	H % : 11,96

Comme pour le stérol F. 158°, il n'a été possible d'isoler que des quantités de cet alcool de l'ordre du centigramme et nous n'avons pu en préparer des dérivés.

On rapprochera de ces résultats ceux obtenus par HEIDUSCHKA et WALLENREUTER (17) dans l'acétylation de l'insaponifiable. Par ce traitement, ils isolèrent un dérivé acétylé F. 123-124°, qui saponifié, leur a fourni un alcool F. 99° après séchage à l'air. Cet alcool porté peu de temps à 97-98° était alors fusible à 115°; portés à 100°, les cristaux fondaient en une masse transparente vitreuse de point de fusion imprécis (ramollissement vers 90°, et fusion totale vers 112°). Les résultats analytiques sont très voisins de ceux requis par la formule C³² H⁵⁴ O. 1/2 OH².

Il est donc vraisemblable de supposer que le produit F. 150° que nous avons obtenu par cristallisation dans l'éther de pétrole d'un produit initial F. 110-112° est l'alcool isolé par ces auteurs de l'insaponifiable de l'huile totale; nous avons réussi à l'obtenir à un degré de pureté plus avancé.

CONCLUSIONS

L'ensemble des résultats obtenus au cours de ces recherches peut se résumer ainsi :

1^o La détermination de l'indice d'acétyle par la méthode à l'anhydride acétique à froid en présence de pyridine est comode, rapide, peu coûteuse (en récupérant la base tertiaire). Elle donne des résultats sensiblement voisins de ceux obtenus par les techniques de LEWKOWITSCH ou d'E. ANDRÉ. D'ailleurs, depuis l'élaboration de ce procédé, divers laboratoires ont utilisé cette méthode et l'ont adoptée pour les déterminations en série.

L'indice d'acétyle pourra ainsi être déterminé dans l'étude des matières grasses avec autant de facilité que les indices de saturation, de saponification ou d'iode qui figurent toujours au début d'une recherche sur de tels principes;

2^o L'huile extraite au cours de la préparation de l'extrait de noix vomique contient en moyenne 76 % d'acides gras, la plupart libres, le reste à l'état de glycérides et 10 % de matières insaponifiables. Ces proportions se retrouvent à très peu près dans la phase liquide aussi bien que dans l'huile concrète que nous avons séparée de la phase solide par fusion au bain-marie à l'ébullition.

3^o Dans ces deux huiles, la composition en acides gras est sensiblement la même : 70 % en moyenne d'*acide oléique*, 20 à 30 % d'*acides palmique et stéarique*. Nous avons caractérisé l'*acide linoléique*, mais n'avons pu retrouver l'acide arachidique, quoique les poids moléculaires des esters éthyliques indiquent la présence d'un acide à nombre d'atomes de carbone supérieur à dix-huit;

4° De l'insaponifiable brut nous avons isolé trois constituants :
— un stérol F. 158°, $C^{27} H^{46} O$ ou $C^{25} H^{44} O$, voisin de l'ergostérol et de l'anastérol de la levure, du caulostérol du lupin, et que nous proposons de désigner provisoirement sous le nom de *strychnostérol*.

— un alcool F. 186°, $C^{35} H^{58} O$ ou $C^{35} H^{60} O$, dont l'ester acétique fond à 223° et qui représente 60 % environ de l'insaponifiable.

— un alcool F. 150°, pour lequel l'analyse indique une composition correspondant à $C^{32} H^{54} O$.

VU : *Le Président*,
A. BÉHAL.

VU : *Le Doyen de la Faculté*,
PAUL GUÉRIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) *Hamburger Magazin*, 4, p. 203 (d'après SCHRÖEDER).
- (2) E. ANDRÉ, *Bull. Soc. Chim.*, 1925, **37**, p. 335.
- (3) H. BRACONNOT, *Bull. de Pharm.*, 1811, **3**, p. 315.
- (4) BULLOCK, *American Journal of Pharmacy*, 1874, **46**, p. 405; *Year book of Pharmacy*, 1875, p. 290.
- (5) CAVENTOU et PELLETIER, *Journ. de Pharm.*, 1819, **5**, p. 145.
- (6) R. DELABY et Y. BREUGNOT, *Bull. Sc. Pharm.*, 1932, **39**, p. 354.
- (7) R. DELABY et R. CHARONNAT, *Bull. Sc. Pharm.*, 1928, **35**, p. 692.
- (8) R. DELABY et R. CHARONNAT, *Bull. Soc. Chim.*, 1928, **43**, p. 1287.
- (9) H. DESPORTES, *Bull. de Pharm.*, 1809, **1**, p. 271.
- (10) A. EINHORN et F. HOLLANDT, *Liebig's Ann.*, 1898, **301**, p. 95.
- (11) *Flückiger's Pharmakognosie des Pflanzenreiches* Berlin, 1891, 3^e éd. p. 1017.
- (12) P. FREUNDLER, *Bull. Soc. Chim.*, 1904, **31**, p. 616.
- (13) E. GÉRARD, *Ann. de Ch. et Ph.*, 1892, 6^e série, **27**, p. 549.
- (14) GREENISH et SMITH, *Pharmaceut. Journ.*, 1901, 4^e série, **13**, p. 667.
- (15) F. HARVEY et S. M. WILKIE, *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1905, **24**, p. 718.
- (16) HEHNER et MITCHELL, *The Analyst*, 1896, **21**, p. 319.
- (17) A. HEIDUSCHKA et R. WALLENREUTER, *Arch. d. Ph.*, 1912, **250**, p. 393 et 1915, **253**, p. 202.
- (18) M. M. JANOT et R. MOUTON, *Bull. Sc. Pharm.*, 1930, **37**, p. 465.
- (19) J. LEWKOWITSCH, *Chemical technology and analysis of oils, fats and waxes*, traduction française de E. BONTOUX, 1929, **1**, p. 627.
- (20) J. LEWKOWITSCH, traduction française de BONTOUX, p. 935; suivant A. Haller, *Comptes Rendus Ac. Sc.*, 1908, **146**, p. 250.
- (21) J. LEWKOWITSCH, traduction française de E. BONTOUX, 1929, **1**, p. 810.
- (22) S. MARKS et R. S. MORRELL, *The Analyst*, 1931, **56**, p. 428.
- (23) F. MEYER, *Jahresberichte der Chemie*, 1875, **28**, p. 856.

- (24) PANCOAST et GRAHAM, *The Analyst.*, 1904, **29**, p. 121.
- (25) L. PÉBAL, *Ann. d. Chem.*, 1854, **91**, p. 138.
- (26) V. L. PETERSON et E. S. WEST, *Journ. Biol. Chem.*, 1927, **74**, p. 379.
- (27) RESE, *Trommsdorff's Journ. d. Pharm.*, 1795, **2**, p. 104.
- (28) C. SCHOTTEN et E. BAUMANN, *Ber. deutsch. Gesell.*, 1884, **17**, p. 2545 et 1886, **19**, p. 3218.
- (29) A. SCHRÖDER, *Arch. d. Ph.*, 1905, **243**, p. 628.
- (30) TORTELLI et RUGGIERI, *L'Orosi*, avril 1900 : d'après LEWKOWITSCH, traduction française, p. 784 et H. MARCELET, *L'huile de Cà Mòi*, Saigon, 1929, p. 40.
- (31) A. VERLEY et F. BÖLSING, *Ber. deutsch. Gesell.*, 1901, **34**, p. 3354 et A. VERLEY, *Bull. Soc. Chim.*, 1928, **43**, p. 469.

